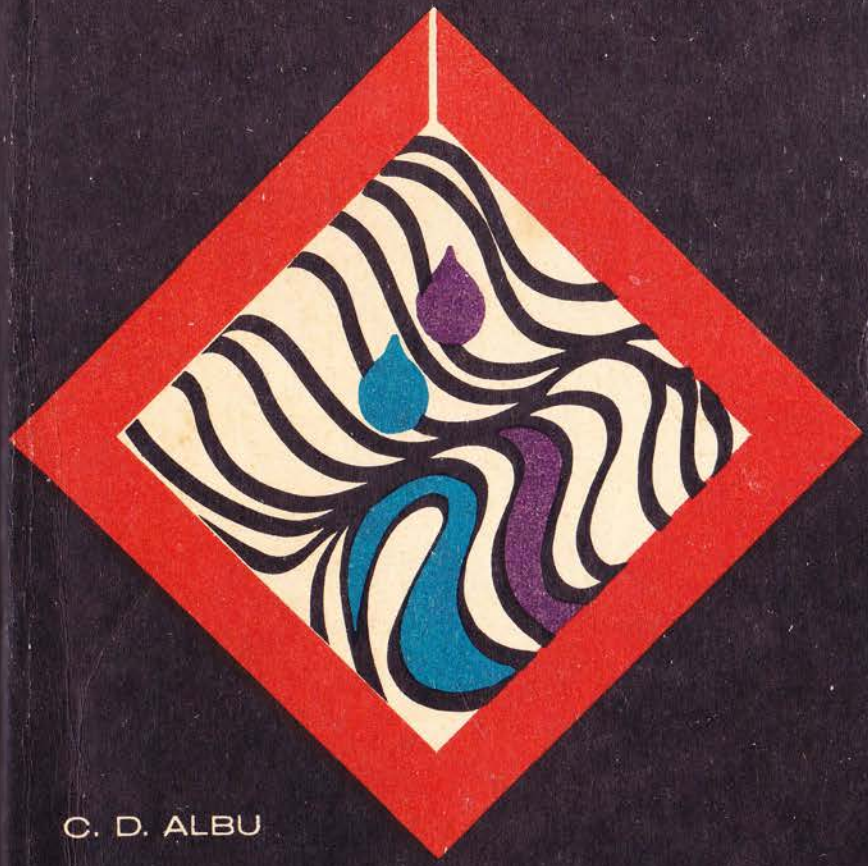
Lei 7,25

editura ştiinţifică

Nu există domeniu în care coloranţii de sinteză să nu fie larg utilizaţi. De aceea iniţierea unui public larg în problemele coloranţilor de sinteză reprezintă o necesitate actuală.
Cu ce îşi colorau oamenii obiectele în timpuri îndepărtate? Cum au descoperit chimiştii coloranţii artificiali? De ce o substanţă este colorată iar alta incoloră, de ce un colorant este roşu iar altul albastru? Ce legătură există între culoarea şi formula chimică a unui colorant? Cum fabricăm coloranţii şi cum îi folosim? De ce fiecare colorant are domeniul său specific de aplicare? Şi mai ales: care sînt cele mai noi cuceriri şi tendinţe ale progresului ştiinţific? La aceste întrebări lucrarea dă răspunsuri documentate, competente, într-un mod viu şi sugestiv.

C
CHIMIE

ENCICLOPEDIA DE BUZUNAR



C. D. ALBU

Chimia culorilor

C

CHIMIE • ENCICLOPEDIA DE BUZUNAR

CONSTANTIN D. ALBU

Chimia culorilor

EDITURA ȘTIINȚIFICĂ • BUCUREȘTI 1967

Control ştiinţific: Ing. A. Spiliadis

COPERTA COLECŢIEI: T. MIRONESCU

Cuvînt înainte

Există o ţară minunată, plină de frumuseţea tuturor curcubeelor şi de sclipirea miilor de nestemate puse de roua dimineţii pe petalele milioanelor de flori multicolore. Aici soarele străluceşte mai viu, pajiştile sînt mai verzi, parfumul florilor mai pătrunzător, iar veşmîntul păsărilor şi al gîzelor mai fermecător.

Această ţară o cunoaştem cu toţii. Este „ţara culorilor".

Stăpînită milenii întregi de empirism, adică, în cea mai mare parte, de neştiinţă, această ţară a căpătat o „guvernare" chibzuită abia în ultima sută de ani. În ţara culorilor guvernează chimia. Ea a cercetat metodic, a sistematizat faptele, a emis ipoteze şi le-a verificat, a hotărît cu îndrăzneală şi a realizat. A realizat frumosul în eprubetă şi în cadă, în laborator şi în uzină, punîndu-l la îndemîna oricui, după cerinţele şi gustul fiecăruia.

Această ţară îşi are centrele ei ştiinţifice şi industriale — laboratoarele, în care se nasc ideile noi, şi marile uzine care, împletind ideile elaborate şi verificate în laboratoare cu materiile prime corespunzătoare, obţin frumosul — sau mai bine zis materialul din care se creează frumosul. Îl obţin în pachete şi în lăzi, în butoaie şi în saci, în cantităţi capabile să şi prisosească.

De aici ne luăm culorile pentru hainele şi pantofii pe care îi purtăm, pentru cerneala şi creioanele cu care scriem zilnic, pentru mobila şi zugrăveala casei în care locuim, pentru maşina cu care ne plimbăm, ca şi pentru multe alte nevoi. Aici lucrează o întreagă armată de chimişti şi fizicieni, ingineri şi tehnicieni, maiştri şi muncitori, a căror principală grijă şi pasiune o constituie culorile.

Încercînd să cunoaștem munca și străduaniile lor, vom putea să apreciem cît de mare le este ingeniozitatea și perseverența, răbdarea și modestia.

Zeci de veacuri, nevoia de culori a omului a fost destul de anevoios satisfăcută de produsele naturale. De un veac încoace însă, printr-o muncă asiduă, plină de greutăți și de frumusețI, geniul uman s-a ridicat deasupra naturii, găsind posibilitatea de a produce o vastă gamă de culori, din care o mare parte nici nu se întîlnesc în natură. Imense uzine fabrică astăzi mii de culori ale căror întrebuințări devin din ce în ce mai numeroase și mai variate; fibre textile naturale, artificiale și sintetice, mase plastice, cauciuc și piele, blănuri și farduri, lacuri și cerneluri, tapete și zugrăveli — toate au nevoie de culori.

Compoziția și structura chimică, fabricarea și aplicarea culorilor formează un vast ansamblu de probleme. Celor care vor să le cunoască și să le înțeleagă, celor care vor să descifreze „secretul" culorilor sintetice, le este adresată această carte.

I

Farmecul culorilor

CULORILE ÎN NATURĂ

Era către sfîrșitul zilei. Plouase. Soarele cobora încet spre asfințit. Pe cer apăru un arc uriaș ale cărui capete parcă se înfigeau în pămînt. Intens multicolor, minunatul pod dintre pămînt și cer a făcut o profundă impresie asupra oamenilor din epoca primitivă și din antichitate, devenind o sursă de credințe, superstiții și legende. Indiferent ce au gîndit oamenii despre curcubeu în diferite epoci, frumusețea culorilor lui continuă și azi să stîrnească admirația oamenilor.

Dar curcubeul nu este singurul fenomen natural în care culoarea impresionează; răsăritul și apusul Soarelui creează lumini și culori de basm, spectacolul fiind tot atît de măreț și astăzi ca și cu milioane de ani în urmă. Priviți un răsărit sau un apus de Soare la mare. Culorile amurgului strălucesc în tonuri calde și profunde care se schimbă de la o clipă la alta. Reflectîndu-se pe suprafața liniștită a mării, ele creează o senzație de feerie, de ireal. Nu este om pe care vraja acestui spectacol să nu-l captiveze.

Fenomene ca „raza verde", „zăpada colorată", „ploaia de sînge" etc., deși întru totul explicabile, produc totuși uimire. În mod științific, ele ar putea fi clasificate în grupa fenomenelor cromatice în care intervine ca factor principal lumina solară și ale cărei manifestări sînt guvernate de legile reflexiei și ale refracției.

Privind cerul senin și pădurea umbroasă, omul a observat că fiecare posedă o anumită culoare: a pădurilor seamănă cu a pajiștilor, iar a cerului cu a apelor mării. Așa s-au format cu timpul noțiunile corespunzătoare diferitelor culori: verde, albastru și celelalte.

Mozaicul colorat al cîmpului trezea în omul primitiv simțul estetic, înclinarea către frumos. În toate realizările sale și mai ales în cele artistice, natura multicoloră îi era model și sfătuitor.

La rîndul său, regnul animal, cu tot cortegiul său bogat de specii, și-a dezvăluit, sub puterea pătrunzătoare a ochiului iscoditor al omului, un fond coloristic tot atît de bogat în nuanțe și tonuri ca și al cîmpului de primăvară.

Dar natura nu și-a colorat numai creaturile vii ci, cu aceeași dărnicie a pus culori, și adeseori dintre cele mai strălucitoare, și pe obiectele lumii minerale. Pietre prețioase, roci și minereuri, metale native stîrnesc admirația nu numai prin formele lor geometrice, dar mai ales prin culoarea lor.

Păsări și fluturi, gîze și pești, flori mari sau mici, legănîndu-se în vîrf de copac sau ignorate în margine de drum, smaralde și ametiste, aur și diamante, toate la un loc, purtînd în ele o frîntură de curcubeu, alcătuiesc diadema de nestemate a naturii. Prin coloritul său atît de variat natura a exercitat o profundă impresie asupra omului. Dezvoltîndu-și în procesul muncii capacitățile creatoare și simțul estetic, el s-a străduit să imite natura în tot ce are ea mai frumos.

De-a lungul miilor de ani, atitudinea omului față de culoare a evoluat pas cu pas: la început iscoditor, imitator, el a devenit în cele din urmă cercetător — în sensul științific — și creator în sensul artistic și industrial.

Cît de puternică a fost atracția omului pentru culori se vede din faptul că a căutat-o și a utilizat-o din cele mai vechi timpuri, din perseverența și răbdarea cu care le-a căutat și le-a descifrat taina, din spiritul inventiv de care a dat dovadă în fabricarea lor, din inepuizabila imaginație cu care a știut să creeze noi și noi efecte coloristice.

CULORILE ȘI VIAȚA

„Tot ce e viu aspiră către culoare" afirmă marele Goethe în *Teoria culorilor*. Oare așa să fie? Se pare că da.

Admirînd o creatură a naturii vii, plantă sau animal, sîntem impresionați în primul rînd de coloritul ei și marea

noastră majoritate consideră acest colorit doar ca o simplă și încîntătoare podoabă exterioară. Dar lucrurile nu stau de loc așa.

Omul de știință, privind cu alți ochi veșmîntul colorat al plantelor și animalelor, a descoperit fenomene și legături pe cît de nebănuite, pe atît de impresionante. Mai întîi, el a descoperit că acest colorit se datorește unor substanțe pe care le-a numit pigmenți și care apar ca indispensabili în organismul animal sau vegetal. Mii de anatomiști și geneticieni, chimiști și fiziologi, histologi și sistematicieni s-au ocupat, din diverse puncte de vedere, de problema pigmenților. Știința s-a îmbogățit cu noi cuceriri, stabilind natura lor chimică, repartiția și sediul lor în organismul în stare normală sau patologică, prezența lor în procesele metabolice ale organismului, rolul fiziologic, sexual, ereditar, de apărare[1] al pigmenților etc. Concluzia tuturor acestor studii și cercetări a fost că între viață și culoare există o strînsă legătură. Să fim însă mai expliciți.

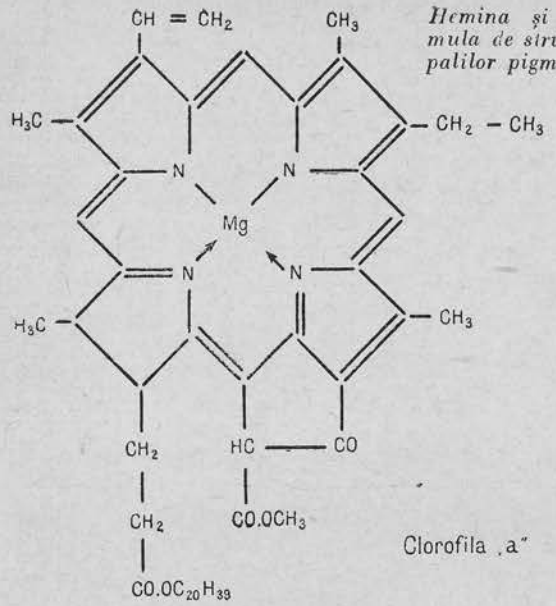
Cei doi tainici purtători ai vieții — clorofila și hemoglobina — sînt intens colorați: primul în verde și cel de al doilea în roșu. În plantă clorofila asigură asimilația carbonului, iar în animal hemoglobina transportă, la nivelul celulelor, oxigenul necesar arderilor. Cei doi pigmenți, deși cu roluri diferite și aparținînd unor regnuri diferite, sînt totuși înrudiți între ei ca structură chimică; amîndoi sînt *porfirine*: hemoglobina cu fier, iar clorofila cu magneziu. Orice schimbare, cît de neînsemnată, a culorii lor, presupunînd o anumită modificare structurală, duce la diminuarea activității și uneori chiar la anihilarea ei. Atunci culoarea dispare și, o dată cu ea, și viața.

Dar în afară de culoarea verde și roșie, atît la animale cît și la plante se întîlnesc și multe alte nuanțe și culori. Fiecare din ele este dată de alți pigmenți naturali.

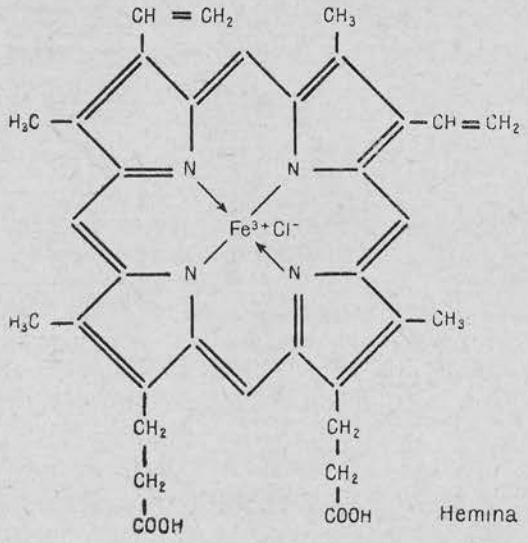
Astfel se cunosc pigmenții denumiți *carotenoide* datorită înrudirii lor cu carotenul[2]. Ei apar în plante sau chiar în grăsimi animale, conferindu-le un colorit galben pînă la portocaliu. Morcovul, ca și untura de pește, au un conținut ridicat în carotenoide. Asemenea pigmenți alcătuiesc

[1] Pe calea mimetismului și a adaptării la culoarea mediului.

[2] Caroten — hidrocarbură de formulă brută $C_{40}H_{56}$, conținînd 11—13 duble legături conjugate.



Clorofila „a"



Hemina

Hemina și clorofila. Formula de structură a principalilor pigmenți naturali.

scheletul de bază al vitaminei A; lipsa ei dintr-un organism poate provoca grave tulburări, periclitînd dezvoltarea și chiar viața.

O altă serie de pigmenți reunește toate substanțele grase (grăsimi sau lipoide), colorate în mod natural: *cromolipoidele*. Pigmentul este el însuși un corp gras, dar nesaturat și autooxidabil. În acest caz vorbim de cromolipoide. Rolul pe care îl joacă grăsimile în procesele vitale este atît de însemnat, încît orice comentariu ni se pare de prisos. Mai mult chiar, și în celulele nervoase se întîlnesc cromolipoide de culoare galbenă sau neagră, descoperite de savantul român G. Marinescu (1919), care a arătat evoluția și rolul acestor pigmenți la om. Pigmenții celulelor glandulare sau ai celor suprarenale sînt, de asemenea, cromolipoide galbene.

Maladia denumită indigurie se manifestă prin prezența unor pigmenți roșii sau albaștri în urina mamiferelor superioare. Acești pigmenți sînt denumiți *indoxilici* și sînt înrudiți cu indigoul vegetal sau cu purpura din glandele hipobranchiale ale unor melci. Ei apar în organismul animal ca urmare a unor dereglări în mecanismul potrivit căruia se desfășoară metabolismul proteinelor. Dar în timp ce la mamifere pigmenții indoxilici indică o stare patologică, la nevertebrate, ca și la plante, ei constituie un produs de sinteză al organismului normal. Atît melcul de purpură, cît și plantele indigofere au fost cunoscute, prin pigmenții lor, încă din antichitate.

În fiecare an, litoralul nostru — ca, de altfel, toate plajele din lume — cunoaște o afluență specifică. Se duc la mare oameni albi, pentru a se întoarce bruni sau chiar negri. Sub acțiunea razelor solare, în pielea oamenilor de rasă albă apar pigmenți de nuanțe variind de la cafeniu deschis pînă la negru; aceștia sînt pigmenții denumiți *melaninici*, a căror răspîndire este aproape universală în regnul animal. Ei sînt de origine proteică, rezultînd din descompunerea, normală sau patologică, a multor proteine. Pigmenții melaninici sînt repartizați, în general, în pielea și părul animalelor, conferindu-le aproape toate tonurile de maro. Pielea animalelor de rasă neagră are cel mai ridicat conținut de pigmenți melaninici.

Paralel cu apariția pigmenților melaninici, din descompunerea substanțelor proteice mai pot apărea și alți pigmenți, denumiți de obicei *purinici*. Ei sînt întîlniți cu deosebire la pești, conferind solzilor culoarea gri-argintie cu reflexe de sidef. (Sub denumirea de guanină, asemenea pigmenți sînt extrași și utilizați la fabricarea lacului de unghii sau a perlelor artificiale.) De asemenea, în perioada de activitate sexuală, pigmenții purinici pot forma o gamă bogată de nuanțe — „haina de nuntă" a peștilor.

Răspîndirea în regnul animal a diverșilor pigmenți amintiți mai sus poate fi cu ușurință înțeleasă urmărind figura alăturată. Se constată, în primul rînd, că toată seria animală este legată de prezența invariabilă a trei tipuri de pigmenți: carotenoide, melanine și porfirine, considerați ca avînd cea mai mare arie de răspîndire. Alături de aceștia apar, de la caz la caz, și alte grupe de pigmenți, de răspîndire mult mai limitată.

Indiferent însă de natura lor, toți pigmenții la un loc contribuie, sub o formă sau alta, la existența vieții animale. Rolul lor este multiplu și adeseori specializat. Există o diversitate de pigmenți: respiratori, de adaptare la culoarea mediului, de apărare, fixatori ai energiei, pigmenți care contribuie la nutriție și excreție; alții sînt legați de activitatea sexuală sau de ereditate etc. Toți aceștia fac parte dintr-una din grupele enumerate și sînt legați de diferite clase de substanțe chimice și de anumite structuri ale acestora.

Diversitatea enormă de culori pe care le capătă florile și fructele este consecința prezenței în plantă a numai patru grupe de pigmenți, și anume: *porfirine*, *carotenoide*, *flavone* și *antociane*. Pigmenții din primele două grupe apar în citoplasma celulelor și din acest motiv sînt numiți și *pigmenți plasmatici*. În ce privește culoarea florilor, ei au un efect de fond. Celelalte două grupe de pigmenți, care apar în sucul vacuolar al plantelor, conferă florilor cele mai neînchipuite culori: flavonele dau galbenul și portocaliul, iar antocianele roșul, albastrul și violetul. Prezența simultană a diferitelor substanțe aparținînd celor două grupe de pigmenți colorează în fel și chip natura vegetală prin copigmentare. Structura acestor substanțe, și deci și culoarea pe care o aduc, este condiționată de o diversitate de factori:

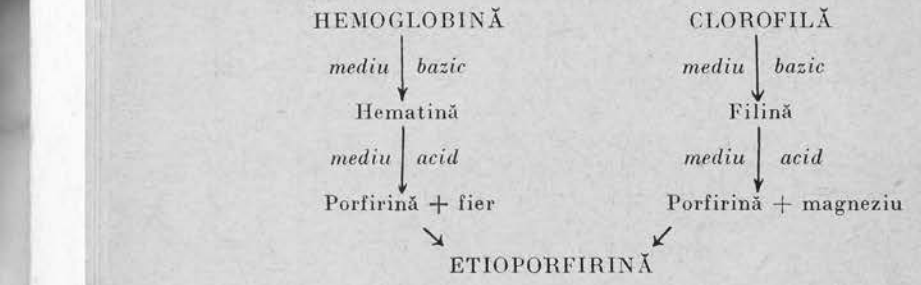
	PORFIRINE	CAROTENOIDE	MELANINE	CROMOLIPOIDE	INDOXILICI	PURINICI	ANTOCIANINE
Protozoare	▨	▨					
Viermi	▨	▨	▨				
Crustacei	▨	▨	▨				
Insecte	▨	▨	▨			▨	
Moluște	▨		▨		▨		
Pești	▨	▨		▨		▨	
Broaște	▨	▨	▨			▨	
Reptile	▨	▨	▨			▨	
Păsări	▨	▨	▨	▨			
Mamifere	▨	▨	▨	▨	▨		
Plante	▨	▨			▨		▨

Răspîndirea pigmenților în lumea vie

de natură internă, biochimică (oxidări, degradări, variația aciditații sau bazicității sucului vacuolar) sau de natură externă, fizică (lumină, umiditate, temperatură). Luați, spre exemplu, flori de liliac și încălziți-le: din violacee vor deveni albe incolore, cît despre florile de nu-mă-uita, prin răcire devin din albastre roșii.

În plantă rolul pigmenților este la fel de însemnat ca și în animal: vorbim de pigmenți de creștere și de nutriție, de pigmenți legați de ereditate, de pigmenți de reglare a aciditații sucului vacuolar etc. În plus, planta, neavînd posibilități motrice, deoarece este fixată în sol, a trebuit să se „gătească" cu cele mai frumoase culori și parfumuri pentru a atrage insectele. Pătrunzînd în caliciul florii, insecta scutură polenul staminelor, asigurînd astfel fecundarea și deci conservarea speciei.

Prezența în plantă a unor pigmenți (porfirine și carotinoide) întîlniți și în organismele animale este încă un fapt care demonstrează unitatea materială a lumii animale și vegetale. Studiind cele două porfirine de bază, hemoglobina și clorofila, chimia a tras concluzii definitive despre asemănarea lor: supuse anumitor tratamente, ambele conduc la o substanță unică.



Materia este unică și unitară; sînt diferite doar formele concrete de organizare sub care ea ne apare. Pigmenții materiei vii, deși adeseori foarte deosebiți din punctul de vedere al complexității lor structurale, au totuși o caracteristică comună: sînt indisolubil legați de viață. Aceasta pentru că fiecare din funcțiile biochimice pe care le îndeplinesc pigmenții presupune participarea unor substanțe

(pigmenții) de structuri chimice bine definite. Printr-o înlănțuire cauzală pe care o vom vedea mai tîrziu, structura determină culoarea.

PSIHOLOGIA CULORILOR

Pe lîngă rolul lor fiziologic și în directă legătură cu procesele vitale, culorile exercită și un însemnat rol psihologic, în special asupra omului.

Să ne închipuim, de pildă, că pentru o clipă ar dispare din natură culoarea, că toate obiectele și ființele ce pulsează în lumea materială din jurul nostru ar deveni incolore sau cel mult cenușii. La ce tablou deprimant am asista, ce monotonie apăsătoare ne-ar înconjura și cît de grea, dacă nu chiar imposibilă ar fi adaptarea la un asemenea mediu. Culorile însuflețesc, nuanțează, diversifică formele și contururile, umbrele și luminile.

Senzația pe care ne-o transmite un buchet de flori multicolore este cu totul alta decît cea transmisă de unul alcătuit numai din flori albe. Natura realizează minunate armonii de culori, adevărate simfonii cromatice, care au înrîurit din totdeauna, sub aspect psihologic, viața omului.

Încă din cele mai vechi timpuri, omul a acordat culorilor putere de simbol, semnificînd cu ajutorul lor existențe reale sau închipuite sau chiar sentimente.

Astfel civilizația asiro-babiloneană, cu mai mult de treizeci și cinci de secole în urmă, desemna prin șapte culori cele șapte planete cunoscute atunci, iar templele lor (vestitele *zigurat*) aveau fiecare din cele șapte etaje colorat corespunzător planetei pe care o simboliza.

În Grecia și în Roma antică, culoarea purpurie era semnul puterii și al bogăției; ea reprezenta clasa cea mai de sus, fiind rezervată păturilor privilegiate. În Egipt aceeași funcție de simbol al puterii revenea îmbinării a două culori: alb și roșu.

Chinezii și persanii din vechime atribuiau răsăritului culoarea albastră, iar apusului culoarea albă, sudul fiind roșu și nordul — negru. În codicele aztece cele patru zări erau de asemenea simbolizate de patru culori: roșul

simboliza răsăritul, albastrul apusul, verdele sudul, iar galbenul nordul.

„Elementele primordiale" în cultura veche indiană aveau și ele culori bine stabilite: focul era roșu, pămîntul — galben, apa — albastră, lemnul era verde și fierul — alb. Pe planul plăsmuirilor fantastice, vechii indieni considerau cerul alb, lumea zeilor buni albastră, iar cea a zeilor răi roșie, lumea animalelor era verde, iar iadul negru.

La multe popoare din vechime și chiar în zilele noastre, la diferite triburi din regiuni ale lumii aflate încă într-o stare de înapoiere economică și culturală există obiceiul de a-și acoperi fața și bustul cu desene geometrice viu colorate. Forma și mai ales culoarea acestor desene poate căpăta cele mai diferite semnificații: rangul social al celor ce le poartă, tribul din care face parte, faptul că a atins vîrsta pubertății, meseria pe care știe s-o practice, participarea la diverse războaie, vitejia sa și multe altele.

Cezar, în cunoscuta sa lucrare *De bello gallico*, ne relatează ca un exemplu de efect psihologic al culorii faptul că britanii (vechii locuitori ai Angliei) își zugrăveau chipul cu culoarea albastră care le dădea „o înfățișare înfricoșătoare în luptă". Același lucru îl afirmă Tacitus despre unele triburi germanice, ai căror luptători, datorită chipurilor vopsite în albastru-vinețiu, „semănau cu niște strigoi".

Această simbolistică a culorilor, legată de condițiile sociale, își păstrează un caracter istoric, ea evoluînd de la o societate la alta sau chiar de la o generație la alta. Ea apare și în epoca modernă, dar reflectînd un cu totul alt conținut. Orice stat este reprezentat, între altele, și prin drapelul său: o banderolă multicoloră semnificînd ceva din specificul țării sau al poporului respectiv. Culorile patriei însuflețesc pe oameni la fapte de înalt patriotism. În domeniul sportului, fiecare club își are „culorile" sale, pe care le dorește victorioase pretutindeni unde apar.

Chiar și culoarea îmbrăcămintei noastre adeseori vorbește de la sine: pe noii-născuți îi îmbrăcăm adesea în roz sau bleu, după cum sînt fete sau băieți; o toaletă albă, imaculată, creează sentimentul purității, al inocenței; îmbrăcămintea cernită, alcătuită exclusiv din negru, ne vorbește de o grea pierdere încercată de cel care o poartă.

Mai mult chiar, culorile se armonizează cu vîrsta și, în unele cazuri, chiar cu situația membrilor societății. Așa, de pildă, în țările Orientului Mijlociu, toaleta feminină albă, indiferent de vîrstă, reprezintă culoarea de doliu; toaleta gri este apanajul tinerelor fete, iar matroanelor le este rezervată culoarea maro, în timp ce bătrînele sau văduvele au obligația morală să se îmbrace în negru.

După cum se vede, aceste corespondente pot fi diferite sau chiar contrare de la țară la țară.

În Africa apuseană, culoarea albă nu reprezintă nicidecum nevinovăția, ci, dimpotrivă, este culoarea diavolului, deși vietățile și lucrurile de culoare albă sînt socotite deosebit de frumoase. Culoarea roșie reprezintă culoarea vieții, bucuria de a trăi, iar violetul este culoarea de doliu.

Culorile și-au extins puterea de simbol chiar și în vorbirea curentă, căpătînd sens direct sau figurativ. Termeni ca „bursa neagră", „sindicate galbene", „arme albe", „zile negre", „sînge albastru", „fir roșu", au o semnificație precisă în limbajul cotidian al omului modern și au căpătat, în timp, caracterul unor noțiuni obișnuite, de sine stătătoare.

Cînd spunem că o situație „e cam albastră" înseamnă de fapt că „nu e prea roză", iar cînd spunem că „ba e albă, ba e neagră" se pare că chestiunea în cauză „e cusută cu ață albă" etc.

Lăsînd însă de o parte aspectul pur simbolic al culorilor, trebuie să arătăm că ele ne pot transmite anumite impresii ale căror implicații fiziologice sînt dintre cele mai diferite.

Culoarea, legată indisolubil de corespondența ei naturală — lumina — ne impresionează permanent, la tot pasul, în cele mai diverse moduri. În epoca modernă efectul coloristic ține de domeniul cotidianului: la locul de muncă, în ambianța străzii sau a locuinței, în contactul cu tot felul de obiecte, culoarea influențează starea de spirit a omului într-un sens determinat atît de factori fiziologici, cît și de factori ținînd de experiența noastră în ce privește raporturile cu natura și cu viața socială.

Culoarea neagră este — de regulă — apăsătoare, funebră, în timp ce cea albă creează o impresie de puritate, optimism, eleganță. Culoarea roșie în cantitate mare irită, șochează,

distruge echilibrul atenției[1]; tonurile de gri creează în schimb sentimentul tristeții, melancoliei, răcelii. Nuanțele galbene sînt calde și atractive, iar cele de albastru — liniștitoare și calme. Culoarea portocalie este stimulatoare, aproape iritantă, pe cînd cea verde este odihnitoare. Tonurile de violet sînt iritante cînd în ele predomină roșul, dar sînt discrete și calme cînd conțin mult albastru. Asemenea impresii ne sînt transmise permanent de mediul înconjurător, independent de specificul său. Vorbim de aceea, de culori „reci", și „calde" „liniștitoare" și „iritante". În egală măsură se poate vorbi de culori „ușoare" și de culori „grele". Este știut, de exemplu, că la muncile de manipulare a lăzilor muncitorii se simt mai puțin solicitați fizic de lăzile de culoare deschisă care par mai „ușoare" decît de lăzile, de aceeași greutate, dar vopsite în culori închise. Sînt culori, care, prin iluzie optică, tind să mărească volumul obiectului — alb, galben, portocaliu — sau să micșoreze acest volum — negru, albastru, violet.

Un exemplu grăitor al efectelor fiziologice provocate de senzația de culoare ni-l oferă cazul citat de o revistă maghiară[2]. În secția de chirurgie a unui spital, pe baza unor considerente psihologice, bolnavilor cu fracturi li s-au aplicat pansamente de ghips colorate în roșu. Rezultatul, surprinzător de altfel, a fost că oasele s-au sudat mult mai repede decît în condiții obișnuite. Culoarea roșie a avut un efect activizant, prin intermediul hipofizei și a sistemului neurovegetativ, accelerînd sudura osului.

Pe o linie similară s-a procedat într-un spital de boli nervoase din Roma, unde bolnavii de astenie erau transferați, la intervale regulate de timp, în încăperi succesive, vopsite, unele în verde, altele în albastru, în tonuri de la cel mai deschis pînă la saturat. Rezultatul a fost un procent mai mare de bolnavi restabiliți și un interval de timp necesar tratamentului mai redus decît în condiții normale[3].

[1] Desigur, aceste caracterizări au o valoare relativă, gustul publicului în ce privește culorile nefiind același, putînd să varieze de la țară la țară și de la epocă la epocă.

[2] Vezi P. Rökusfalvy, în „Élet és tudomány", nr. 9, 1963.

[3] Vezi I. Umberto, în „Bolletino e Atti della Accademia Medica di Roma", vol. 86, 1961.

Suprasolicitarea nervoasă la care este supus omul zilelor noastre a dat naștere la analize, anchete, statistici realizate pe baza colaborării dintre psihiatri și specialiști din cele mai diferite domenii ale științei și tehnicii. Pe baza unor studii sistematice s-au elaborat o serie de norme și indicații a căror aplicare este menită să atenueze acțiunea perturbatoare a diferiților stimuli nervoși. Culorile se dovedesc și de data aceasta a avea un rol binefăcător, permițînd, într-o măsură oarecare, atenuarea sau compensarea psihologică a anumitor efecte. Iată, de pildă, o serie de efecte dăunătoare specifice domeniului industrial și care pot fi compensate din punct de vedere subiectiv printr-o colorare adecvată a locului de muncă.

Efectul de compensat	Culoarea de aplicat
Căldură mare persistentă	Albastru-verzui pînă la albastru tare + alb.
Frig	Portocaliu pînă la ocru + galben-verzui.
Zgomot puternic	Culori pastelate, pale.
Zgomot înăbușit	Verde-gălbui sau albastru-verzui.
Zgomot strident	Albastru-gri.
Mirosuri penetrante	Albastru sau galben.
Gusturi: dulce	Albastru-gri, gri-albăstrui
acru	Ultramarin pînă la violet.
sărat	Roz
amar	Albastru deschis pînă la galben-verzui deschis.
Umiditate ridicată	Culori „uscate": culoarea nisipului, ocru, portocaliu.
Aer prea uscat	Culori „umede", albastre-verzui.
Căldură umedă	Albastru-verzui, alb + ocru sau portocaliu.

Firește că asemenea corespondențe nu trebuie și nici nu pot fi interpretate în mod absolut; ele constituie media unui mare număr de comportări identice, dar desigur că nu sînt lipsite de excepții.

Studiile de psihologie a culorii au dat la iveală și modul în care trebuie realizată o ambianță coloristică plăcută și reconfortantă.

Așa, de exemplu, culorile tari nu se folosesc în suprafețe mari, ele sînt necesare ca detalii și accesorii, dar nu trebuie să domine. Din necesitatea unei armonii psihice, marile ansambluri arhitecturale sînt colorate în tonuri pastelate, care se completează de minune cu culoarea spațiilor verzi.

Culoarea, ca expresie a frumosului, a căpătat o semnificație psihologică deosebită în domeniul picturii. Marile capodopere ale artei universale, îmbinări armonioase de culori realizate de maeștri inegalabili, au stîrnit admirația și extazul posterității prin forța lor de expresie datorată, între altele, și culorii.

Importanța cercetării efectelor psihologice ale culorilor constă tocmai în faptul că un asemenea studiu ne va putea permite să explicăm științific într-o zi de ce, încă din cele mai vechi timpuri, omul a fost atras de culori: căci în această atracție trebuie căutat imboldul de a iscodi natura și de a descoperi taina culorilor și a coloranților.

II

De cînd utilizăm coloranții

PRIMII COLORANȚI AI OMULUI

Cea mai veche manifestare de cultură umană transmisă pînă în zilele noastre este desigur pictura. Monocromă sau policromă, pictura a avut întotdeauna nevoie de un mijloc material de realizare, culoarea. Gustul pentru frumos rămîne o manifestare firească a tuturor popoarelor și a tuturor epocilor; diferă numai mijloacele materiale cu care el a fost satisfăcut.

Capacitatea picturilor de a fi rezistat mileniilor se datorește, în esență, factorului material: suportul (piatră, ceramică, porțelan, ziduri, pînze) și coloranții folosiți.

Vizitatorul de astăzi al grotelor de la Lascaux (Franța) sau de la Altamira (Spania) rămîne stupefiat în fața tehnicii artiștilor din societatea primitivă (perioada paleolitică) care acum mai bine de 400 de secole au realizat imagini de o deosebită forță expresivă, dar și de o nebănuită capacitate de conservare. Turme de bizoni sau de reni, scene de vînătoare, animale în poziție de atac etc. alcătuiesc podoaba picturală a acestor grote. Imaginile sînt fie monocrome, colorate numai în negru, fie bicrome, colorate în negru și galben sau negru și roșu.

Ceramica, o nouă formă de manifestare artistică specifică perioadei neolitice, va utiliza o gamă mai mare de culori, produse de un sortiment mai divers de materiale.

Treptat culoarea minerală, într-o paletă tot mai bogată, pătrunde în arta decorativă a porțelanului, dar mai ales în arhitectură. Templele și palatele specifice civilizației antice din Orientul Mijlociu sau Îndepărtat erau amplu decorate cu motive specifice epocii, realizate într-o bogăție de tonuri și culori surprinzătoare pentru nivelul cunoștin-

ţelor vremii. De asemenea, Egiptul, Grecia şi Roma antică ne-au lăsat nenumărate mărturii despre măiestria coloristică a artiştilor antici.

Mozaicul, ca o formă specifică de redare artistică a unei teme sau ca mijloc de decorare interioară sau exterioară a unui edificiu, utilizează şi el expresivitatea jocului de culori. Una din mărturiile artei mozaicului, minunat conservată, constituie astăzi o mîndrie arheologică a oraşului Constanţa.

Ajunsă la deplină maturitate artistică în perioada Renaşterii, pictura va consuma, de-a lungul secolelor, imense cantităţi de coloranţi. Muzeele de artă din lumea întreagă, sanctuare ale culturii omeneşti, păstrează în ele această cantitate de culori, măiestrit combinate pe pînze aproape vii. Culoarea a căpătat sens datorită desenului, iar desenul a căpătat viaţă datorită culorii.

Iată, de pildă, biserica mînăstirii Voroneţ. Strălucirea şi faima artistică a „minunii de la Voroneţ" se datoreşte frescelor sale exterioare şi interioare. Deşi pictat acum aproape cinci secole, exteriorul, în părţile în care intemperiile nu l-au deteriorat prea rău, poartă picturi în frescă (depunerea culorilor pe peretele umed) deosebit de vii şi de armonios colorate. Pridvorul acestui monument are o prospeţime a culorilor încă nemaiîntîlnită pentru o astfel de durată de timp.

În faţa nenumăratelor capodopere, realizate de oameni de-a lungul secolelor, se naşte o întrebare legitimă: care au fost mijloacele materiale — sub aspectul lor chimic — cu care au operat artiştii diverselor epoci şi perioade ale civilizaţiei ? Răspunsul la această întrebare îl găsim în scrierile lui Pliniu cel Bătrîn (23—79 e.n.) şi ale lui Herodot (480—420 î.e.n.), în papirusurile egiptene şi în „cărţile de lut" ale asirienilor şi ale babilonenilor, dar mai ales în cărţile de istorie a chimiei.

Diversele culori utilizate sînt pigmenţi de origine minerală obţinuţi din produse naturale. După modul confuz şi încîlcit, enigmatic, „ermetic"[1], în care sînt redactate în

[1] În vechime toate practicile pe care noi le numim astăzi chimice, erau considerate ca avînd loc sub egida zeului Hermes Trimegistos şi deci ţinute în secret, „bine închise"; de unde şi sensul actual al cuvîntului ermetic.

scrierile originale reţetele de „fabricare" a diverselor vopsele, s-a tras concluzia că în jurul acestor procedee se păstra o anumită taină şi că, de regulă, fiecare artist îşi pregătea singur culorile. Abia după o cercetare atentă cu mijloace chimice adecvate s-a putut face lumină în problema compoziţiei chimice a culorilor utilizate în vechime. Primele rezultate în acest domeniu au fost obţinute de chimistul englez H. Davy (1778—1829), care a arătat că, în general, este vorba de oxizi ai unor metale sau de săruri naturale colorate[1]. După o eventuală purificare şi măcinare foarte înaintată, pulberea ce rezultă era înglobată într-un material gras oarecare, cu care forma o pastă colorată cu putere de acoperire. Cu timpul, sub acţiunea aerului, pasta colorată se întărea şi fiind insolubilă în apă putea fi conservată; în alte cazuri (ceramică, teracotă, mozaic), culoarea se fixa prin ardere la un foc de tărie controlată. Pentru obţinerea diverselor culori se folosea o serie întreagă de substanţe chimice aşa cum se poate vedea în tabelul de la pp. 24—25. Ele erau întrebuinţate fie ca atare, fie amestecate în diferite proporţii, realizîndu-se astfel o gamă destul de variată de nuanţe.

Trebuie remarcat, în acelaşi timp, şi faptul că diversele popoare şi culturi antice nu dispuneau de întreaga gamă de culori cunoscute ci, de obicei, numai de cele pe care le puteau obţine din zăcămintele minerale existente pe teritoriul propriu.

În epoca modernă, mulţi din pigmenţii minerali cunoscuţi antichităţii au ieşit din uz; ei au fost însă înlocuiţi cu o gamă şi mai vastă de pigmenţi, cu calităţi mult superioare şi a căror procurare nu mai este legată de existenţa anumitor zăcăminte[2]. Domeniul lor de aplicabilitate este însă momentan limitat numai la fabricarea lacurilor şi vopselelor de acoperire, preţul lor fiind deocamdată încă ridicat.

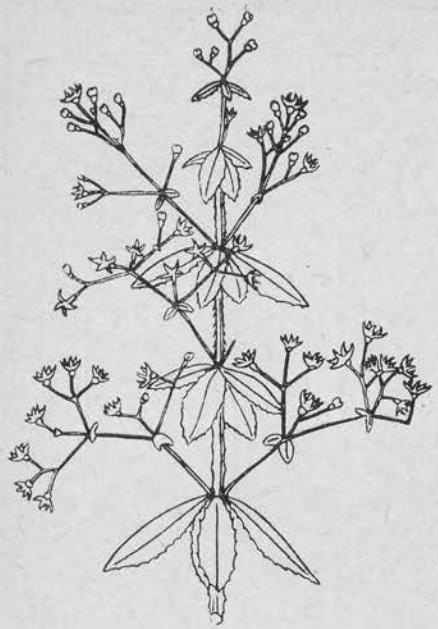
Legînd strîns producţia de bunuri materiale cu arta, colorînd obiecte din jurul său, omul, împins de acelaşi simţ estetic, a încercat să-şi coloreze şi veşmintele. Treptat,

[1] Particularitatea comună a acestor substanţe o constituie faptul că sînt insolubile în apă şi deci nu puteau servi la colorarea fibrelor textile. Astăzi ele se numesc generic pigmenţi de acoperire.

[2] Este vorba de pigmenţii organici de sinteză, cu calităţi net superioare.

Cei mai vechi pigmenți minerali utilizați de om

Culoarea	Denumirea	Compusul chimic	apare în cultura	semnalat la	Se obține prin
negru	—	pulbere de cărbune, negru de fum	paleolitică	Altamira, Lascaux, Pêche-Merle etc.	măcinarea cărbunelui, arderea incompletă a unor substanțe organice
roșu	Ocru-roșu	Argile feruginoase $Fe_2O_3.Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$.	paleolitică asiro-caldeeană egipteană	idem teracote din palatele de la Ninive și Babilon	produs natural
	—	Hematită Fe_2O_3	cretană	picturi murale la Cnosos	produs natural
	Cinabarum, Vermilium sau miniu natural	Cinabru HgS	romană greacă	picturi murale la Pompei și Herculanum	produs natural adus din Spania
	Miniu secundar	Oxid de plumb Pb_3O_4	greacă romană	Pompei, Grecia	calcinarea îndelungată a plumbului
	Sandarahe	Realgar As_4S_4	greacă	Atena	produs natural
	—	Oxid de cupru Cu_2O	asiro-caldeeană	templul zigurat	
galben	Ocru-galben	Argile feruginoase $Fe_2O_3.3H_2O$+Argile	paleolitică	Altamira, Bruniquel	produs natural
	Orpiment, Arsenikon	Auripigment As_2S_3	egipteană greacă	picturi din mormintele hipogee	produs natural
	Sulfur auratum	Sulfură de stibiu Sb_2S_5	asiro-caldeeană romană	templul zigurat din Babilon, decorații în palate	produs natural
alb	—	Gips $CaSO_4.2H_2O$	asiro-caldeeană	picturi murale	produs natural
	Cassiteros	Oxid de staniu SnO_2	asiro-caldeeană, greacă	templul zigurat	arderea staniului în aer
	Ceruză	Carbonat bazic de plumb $2PbCO_3.Pb(OH)_2$	greacă, romană	amintită de istoricii antici în scrieri	din acetat de plumb sub acțiunea bioxidului de carbon
verde	Malachit	Carbonat bazic de cupru, $CuCO_3.Cu(OH)_2$	egipteană romană	amintită de istoricii antici în scrieri, picturi din Pompei (Băile lui Titus)	produs natural, dar există și indicii că ar fi fost preparat
albastru	Lazurit, Lapis lazuli	Carbonat bazic de cupru $2\,CuCO_3.Cu(OH)_2$	romană	picturi din Pompei	produs natural, dar rar; la Alexandria se fabrica din carbonat de sodiu și pilitură de cupru
	—	Oxizi de cobalt	asiro-caldeeană	teracote din Ninive și Babilon, picturi murale la Cnosos	produși naturali, dar rar întîlniți



Rubia tinctorum

printr-o muncă empirică de veacuri, el a reușit să descopere mijloace de a vopsi diferite țesături și stofe. Dar pigmenții minerali nu erau solubili în apă și nu aderau la fibrele textile; el a găsit în plante și chiar în anumite animale sursa naturală de materii colorante destinate vopsitoriei. Apar astfel coloranții organici naturali.

Diversitatea produșilor naturali utilizați în decursul vremurilor ca surse de obținere a unor materii colorante este foarte mare, dar numai puțini dintre aceștia s-au impus și s-au răspîndit ca urmare a valorii lor tinctoriale și economice. Astfel s-au utilizat frunzele sau florile anumitor plante, rădăcini, coaja unor fructe, scoarța sau lemnul unor copaci, licheni și alge, gîndaci și melci etc. Din astfel de produse naturale, materiile colorante erau extrase, de regulă, chiar de către vopsitor cu ajutorul unor procedee rudimentare, dar în același timp și foarte secrete.

În rîndul coloranților naturali de origine vegetală, un loc deosebit l-au ocupat încă din antichitate garanța și indigoul, primul fiind un colorant cu mordant, iar celălalt un colorant de cadă.

Garanța era colorantul obținut din rădăcina unor plante din familia Rubiaceelor (*Rubia tinctorum*[1], *Rubia peregrina*, *Rubia munjista*) originare din Asia. Romanii o cunoșteau

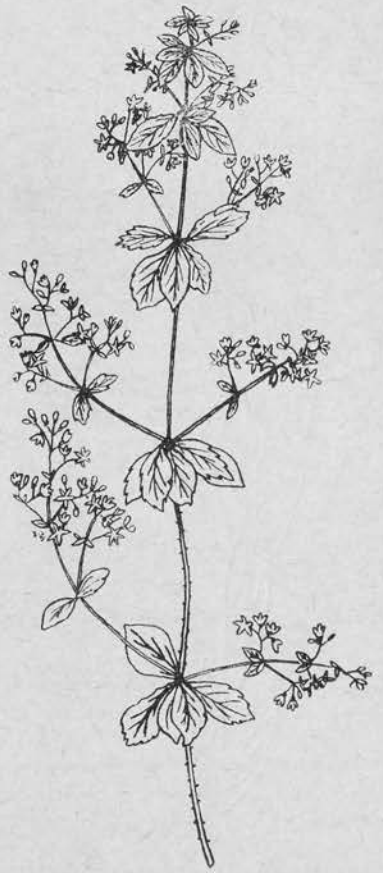
[1] La noi planta este cunoscută sub numele de roibă.

sub numele *rubia*, iar grecii sub denumirea de *eritrodanon*; există însă izvoare istorice care arată că un asemenea colorant era cunoscut și de fenicieni și egipteni. Diversele specii de rubia creșteau în stare sălbatică sau erau cultivate cu totul incidental. De o cultivare sistematică a rubiei se poate vorbi abia prin secolul al VIII-lea al erei noastre, cînd Carol cel Mare o introduce în Franța, înființînd în același timp și o vopsitorie la St. Denis lîngă Paris. Cînd mai tîrziu cultura roibei a luat amploare, în special în țările Levantului, ea a dispărut din Europa pentru a reapare după aproape un mileniu.

Rădăcina nemăcinată de roibă provenind din Levant era cunoscută sub numele de *lizari* sau *alizari*, de unde și denumirea de alizarină dată produsului de sinteză de mai tîrziu.

În secolul al XVIII-lea roiba este readusă în Europa, iar cultura sa înregistrează o dezvoltare necunoscută pînă atunci: mii de hectare de pămînt fertil din teritoriul Franței, Belgiei, Germaniei, Olandei, Italiei sînt destinate culturii de roibă, ca urmare a valorii economice pe care o prezintă garanța.

Colorantul, obținut prin măcinarea rădăcinii uscate de roibă, vopsește



Rubia peregrina, specie de roibă de la noi

Isatis tinctoria

fibrele textile după o prealabilă tratare a acestora cu mordanți. După mordantul utilizat, se dezvoltau culori roșii, violete, brune și chiar negre.

Pentru nuanțele de albastru toată antichitatea, ca și civilizația modernă (pînă acum 50 — 60 de ani), a utilizat colorantul pe care noi îl denumim indigo. Denumit de romani *Indicum coeruleum*, iar de greci *Hysginum*, indigoul se extrăgea din plante din familia *Indigofera (Indigofera tinctoria, Indigofera anil, Indigofera argentea, Isatis tinctoria)* ce creșteau în stare sălbatică în țările cu climă tropicală și în special în India. Sub denumirea de *Pastel* sau de *drobușor*, specia *Isatis tinctoria* creștea și în Europa, furnizînd însă un colorant de calitate inferioară. Se cunosc peste trei sute de specii de plante de indigo; dintre acestea însă numai una se cultivă: *Indigofera tinctoria*.

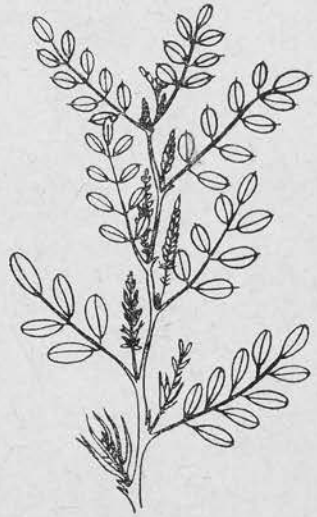
O cultură propriu-zisă a plantei de indigo se dezvoltă abia prin secolul al XVIII-lea în India, cînd această țară devine colonie britanică. Folosind mîna de lucru aproape gratuită, englezii dezvoltă, pe întinse terenuri „ale nimănui", o vastă cultură a plantei de indigo.

Recoltată de două sau chiar de trei ori pe an, planta verde este supusă fermentării în căzi mari cu apă. Colorantul, conținut în frunzele plantei, trece aproape în întregime în apă, operația de extracție avînd o durată de 9—14 ore. Masa lichidă, cu aspect lăptos și de culoare gălbuie, este supusă, după scurgere, operației de *batere*, care constă într-o agitare intensă efectuată manual sau, mai rar, mecanic. După 2—3 ore de batere, lichidul se limpezește și din el se separă o pulbere fină de indigo. Se filtrează, și pasta obținută se usucă la aer (în condițiile climei tropicale) timp de două-trei luni. Rezultă o masă solidă de culoare albastru închis cu reflexe arămii. Din 1 000 kg de plantă verde se extrag circa 2,5 kg de colorant.

Indigoul nu vopsește direct fibrele textile, nefiind solubil în apă; pentru a-l face solubil se utilizează substanțe cu caracter reducător. În soluția de indigo redus și deci dizolvat se introduc fibrele, care apoi, astfel îmbibate, sînt lăsate la aer. Sub acțiunea oxidantă a oxigenului din aer se formează din nou indigo insolubil; dar de data aceasta în interiorul fibrei, care astfel se colorează. Spunem că indigoul este *colorant de cadă*.

Ca și garanța, indigoul natural, considerat multă vreme „regele coloranților", a fost înlocuit de produsul sintetic, legat de pămîntul Indiei doar prin istoria numelui său.

Un alt colorant natural valoros, de culoare galbenă, era cel extras din rădăcina plantei *Rhysoma curcumea*, denumit de romani *curcuma* sau mai tîrziu



Indigofera tinctoria

curcumină. Valoarea sa o constituia faptul că avea proprietatea de a vopsi direct, fără mordant, fibrele textile, motiv care l-a făcut utilizabil vreme îndelungată.

Tot pentru nuanțele de galben se întrebuința în vechime *gaude*, un colorant extras din planta denumită la noi *rezedă-galbenă* sau *gălbinea (Rezeda luteola)* și care vopsea bumbacul în nuanțe strălucitoare.

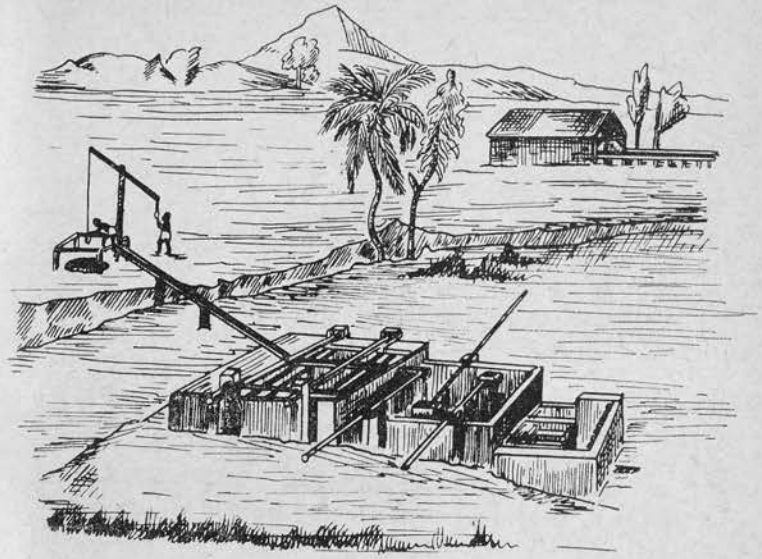
Din așa-numitele *boabe de Persia* și mai tîrziu *boabe de Avignon*, care nu erau decît semințele arborelui *Bixa Orellana*, se extrăgea, destul de greu, un colorant denumit *orlean*. Acesta vopsea și el fără mordant fibrele textile, în nuanțe portocalii sau galbene.

În scrierile lui Dioscoride și ale lui Pliniu cel Bătrîn se vorbește de un colorant extras din lichenii ce cresc pe stîncile insulei Creta. Denumit *Pontion fuhios*, acesta vopsea lîna într-o culoare violet-purpurie. Prin secolul al XIV-lea, un oarecare Luigi Ferro din Florența redescoperă această sursă în țările Levantului. Ceva mai tîrziu, un compatriot de al său, Cosimo Rucellai, dezvoltă un comerț intens cu extracte de licheni din Levant folosite în vopsitorii. De la porecla sa — Oricellari — a apărut cuvîntul italian *orcela* sau franțuzesc *orseille* atribuit colorantului; în nomenclatura botanică, lichenii respectivi au căpătat denumirea de *Rocella Montagnei*, *Rocella tinctoria* etc.

Orcela sau orceina naturală a fost intens utilizată pînă prin a doua jumătate a secolului trecut, cînd coloranții de sinteză au înlocuit-o definitiv.

În partea sudică a Indiei, dar mai ales în Java și Sumatra, se utiliza din timpuri foarte vechi, la vopsitul fibrelor textile, așchiile unui lemn cu proprietăți colorante. Arborele care furniza acest lemn era denumit *santal-roșu*, *nuc-indian* sau *brazil* (de la cuvîntul *braza* care înseamnă roșu ca jăratecul). În Europa se vorbește de lemnul de brazil abia prin 1190, iar Marco Polo, după celebra sa călătorie (1271—1295), îl și aduce. Ceva mai tîrziu, el este cunoscut și utilizat din ce în ce mai mult în Europa.

Cînd în 1500 portughezul Alvares Cabral a descoperit coasta răsăriteană a Americii de Sud, fiind surprins de numărul mare de arbori brazil, a dat acestui ținut numele de Brazilia. După această dată lemnul de Brazilia (lemn de Fernambuc, lemn de Santa Marta, lemn de Nicaragua,



Veche fabrică de indigo natural

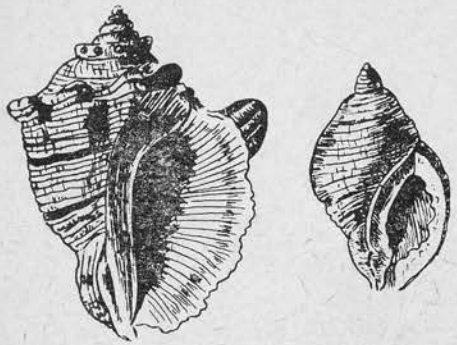
lemn de Lima etc.) a apărut în Europa înlocuind pe cel adus, cu mult mai mari dificultăți, din India. Extractele de lemn de Brazilia vopseau lîna și bumbacul cu ajutorul mordanților în culori de la roșu-portocaliu pînă la roșu închis.

Tot America, după cucerirea ei de către spanioli, a dat Europei un alt colorant vegetal și anume colorantul din lemnul albastru denumit de spanioli *Palo campecho* (denumirea se trage de la numele orașului Campeche din peninsula Yucatan, de unde s-a exportat prima dată). În Europa el a căpătat diverse denumiri: *lemn de Campeche*, *hematoxilin*, *Campeche bout*, *logwood*, la noi fiind cunoscut ca *băcan*.

Extractele de băcan vopsesc, în prezența mordanților, fibre de lînă, mătase și bumbac în nuanțe de cenușiu sau negru, foarte rezistente.

Deși oferă posibilități mai restrînse, regnul animal a pus totuși și el la dispoziția omului anumite materii colorante. Printre acestea, o faimă deosebită a avut-o încă

Melcul de purpură



din îndepărtata antichitate purpura. Fenicienii și egiptenii, iar mai tîrziu grecii și romanii cunoșteau perfect modul de obținere și de aplicare a acestui colorant.

O legendă, consemnată în scrierile lui Pliniu cel Bătrîn, arată obîrșia descoperirii purpurii: cîinele unui cioban, care se jucase cu o sumedenie de melci pe malul mării, s-a întors la stăpînul său avînd botul colorat într-un minunat roșu. Faptul a atras atenția ciobanului, care a găsit pe malul mării niște melci din corpul cărora, după macerare, se obține această culoare roșie.

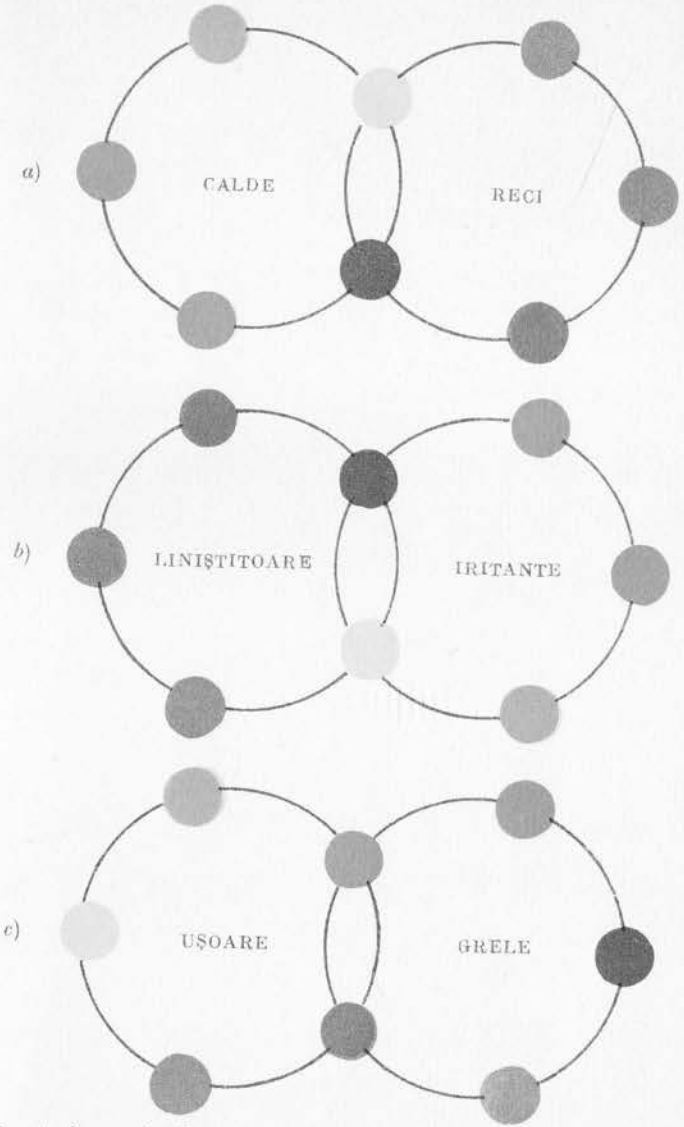
Legendă sau fapt real, trebuie totuși să recunoaștem că, mai ales în epocile îndepărtate, adeseori descoperirile importante s-au făcut cu totul întîmplător. Comparîndu-se diversele surse istorice, se apreciază că purpura a fost descoperită cu circa 1500 de ani înaintea erei noastre.

Melcii ce pot furniza purpură sînt răspîndiți prin regiunile de coastă ale Mării Mediterane, unde se găsesc totuși destul de greu. Ei fac parte din genul *Murex*, fiind vorba de specii ca: *Murex brandaris*, *Murex trunculus* etc. Colorantul se extrăgea prin macerare, timp de cîteva zile, cu o soluție apoasă slab alcalină.

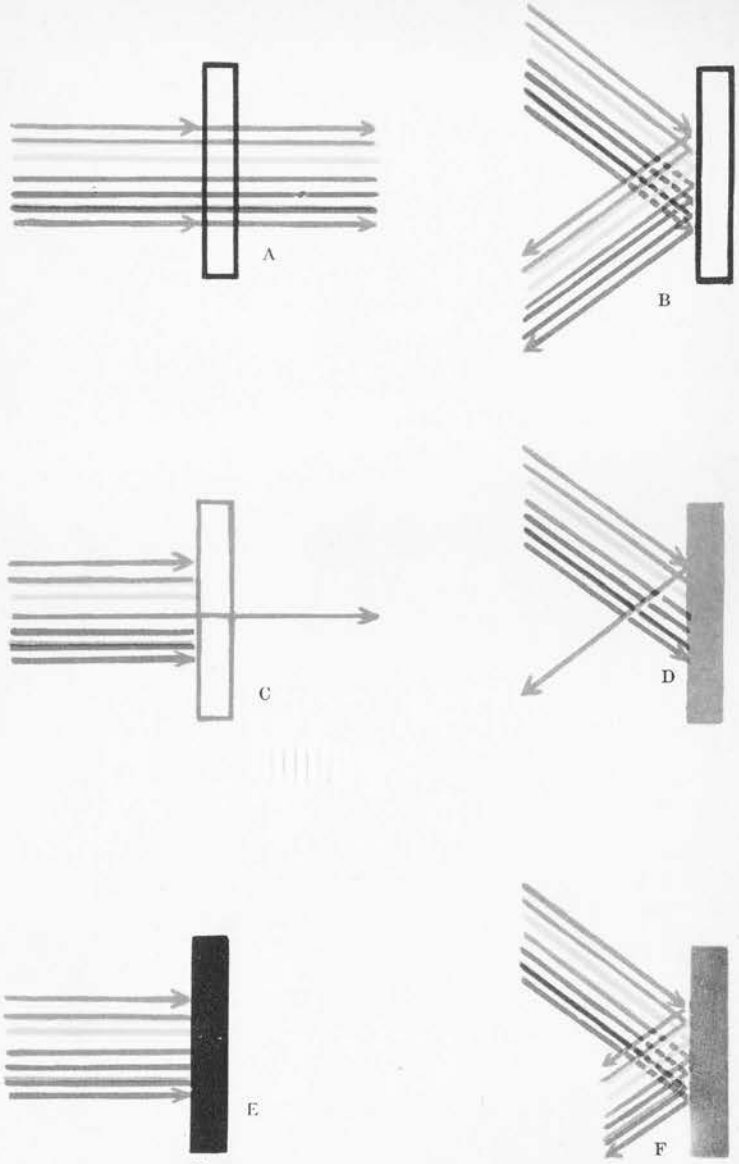
Purpura vopsește lîna și mătasea, după expresia lui Pliniu, *„in colore sanguinis concreti"*[1], fiind culoarea cea mai căutată în antichitate, dar și cea mai scumpă.

O culoare mult apreciată în vechime era cea pe care vopsitorii vremii o obțineau utilizînd la colorarea stofelor și

[1] Exact în culoarea sîngelui.



a) Împărțirea culorilor în reci și calde. b) Împărțirea culorilor în liniștitoare și iritante. c) Împărțirea culorilor în ușoare și grele.



Culoarea corpurilor

A — absorbție nulă — corp transparent incolor; *B* — reflexie totală și omogenă — corp opac alb; *C* — absorbție selectivă — corp transparent verde; *D* — reflexie selectivă — corp opac roșu; *E* — absorbție totală — corp opac negru; *F* — reflexie parțială și omogenă — corp opac cenușiu

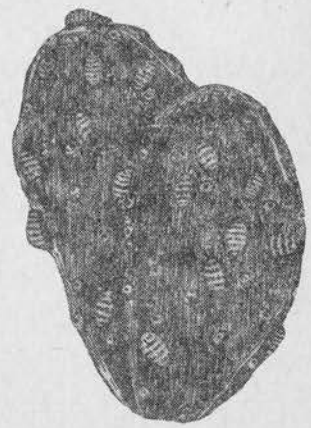
postavurilor colorantul denumit de greci *kermes* sau de romani *color coccineus*. El a fost multă vreme utilizat, primind în evul mediu denumirea franceză de *vermillon* sau germană de *karmin*; la noi el a fost cunoscut sub denumirea de *cîrmîz*.

Kermesul se extrăgea din insecta femelă a unui gîndac parazit *(Coccus ilicis)*, care se dezvoltă pe diferite specii de stejar pitic *(Quercus ilex* sau *Quercus coccifera)*, arbore răspîndit atît în Asia, cît și în sudul Europei. Insecta se usca, apoi era măcinată; pulberea rezultată, conținînd materia colorantă, se extrăgea cu apă. Colorantul, sub formă de soluție apoasă, vopsea direct lîna în portocaliu, iar cu mordanți în roșu-sînge sau în roșu-carmin.

Foarte înrudit cu kermes-ul, dar cunoscut mult mai tîrziu este și colorantul denumit *cochenille*. Utilizat în vechiul Mexic de azteci, care îl numeau *nochezli* a fost adus pe la 1512 de spanioli în Europa sub numele de *grana cochinilla*.

Coșenila provine din insecta cu același nume — coșenila *(Coccus cacti)*, care trăiește parazită pe anumite specii de cactus *(Nopalea coccifera)*, răspîndite mai ales în America Centrală. Colorantul se extrăgea din insecta femelă care, lipsită de aripi, stă imobilizată pe frunzele plantei-gazdă. După fecundare, insecta este recoltată și omorîtă prin inaniție; corpul uscat și măcinat dă un extract apos care vopsește lîna, cu mordanți de staniu, în minunate nuanțe de stacojiu sau roșu aprins.

Atît purpura, cît și cîrmîzul și coșenila aveau un preț foarte ridicat, ca urmare a faptului că obținerea lor era greoaie și cu un randament foarte scăzut. Astfel, pentru obținerea unui kilogram de cîrmîz erau necesare cam 150 000 de insecte, iar pentru prepararea unui gram de purpură trebuiau adunați 10 000 de melci. Vopsirea unui veșmînt



Coșenilă pe cactus

cu purpură costa la romani echivalentul a circa 3 000 000 de lei. De aceea, asemenea coloranți nu puteau fi folosiți decît de regi, principi și marii bogătași. Cu timpul, în special purpura a devenit simbolul puterii regale și al claselor stăpînitoare.

Lista coloranților naturali utilizați de om în decursul secolelor ar putea continua încă foarte mult; cine nu știe, de pildă, că la noi în țară femeile vopseau țesăturile în galben-portocaliu cu foi de ceapă, că se întrebuințau cojile de nuci verzi pentru a vopsi în verde-oliv (nuculiu) sau viorelele pentru a vopsi în albastru deschis. Cînd pe pămîntul țării, prin secolul al XVIII-lea, s-a început cultivarea unei plante capabile să furnizeze o materie colorantă valoroasă, șofranul, dificultățile de extragere și de aplicare a colorantului l-au făcut să nu fie prețuit de localnici, de unde se trage și zicala „Ce știe țăranul ce-i șofranul".

Dar nu înșiruirea a nenumărate exemple este importantă, semnificativ este faptul că deși pe baze pur empirice și cu cunoștințe destul de slabe, omul a iscodit intens natura, smulgîndu-i diverse bogății. Cînd condițiile social-științifice au permis, omul nu s-a mai mulțumit doar cu produse naturale, ci a început să creeze el însuși altele mai bune, mai frumoase, mai ieftine. Din 1856 a început epoca coloranților sintetici, iar din 1914, în mod practic, nu s-au mai utilizat coloranții naturali. Ultimul lor reprezentant, detronat de chimiști, a fost indigoul.

CELE MAI VECHI VOPSITORII

Priceperea omului de a-și colora veșmintele nu este darul vreunui zeu și obîrșia ei nu stă în legendă. În luptă cu nevoile, prin activitatea sa practică, omul a căpătat o experiență pe care a îmbogățit-o generație de generație. Impresionat de frumusețea culorilor, el a manifestat un real interes pentru transplantarea lor de pe flori și fluturi pe hainele sale.

Din iscodirea naturii și a produselor ei, omul a găsit din ce în ce mai multe surse de coloranți. La început mai timid, apoi tot mai îndrăzneț, omul a făcut din cele mai vechi timpuri... chimie. Aplicarea coloranților pe fibre

este o problemă chimică sau, cum spunem noi astăzi — de tehnologie chimică textilă.

Din izvoarele istorice existente ne putem ușor da seama de vechimea acestei îndeletniciri: în China și în India, la Ninive și la Memfis, în Tir și Sidon, la Atena și la Roma existau vopsitorii textile cu zeci de secole înaintea erei noastre.

Fenicienii și, în particular, locuitorii din Tir și Sidon erau în antichitate cei mai renumiți în arta vopsitoriei, dar mai ales în prepararea culorii de purpură.

Industria vopsitoriei căpătase o asemenea importanță, încît călătorii vremii aveau probabil dreptate cînd afirmau că în jurul orașului Sidon există enorme grămezi de cochilii ale melcilor întrebuințați din timpuri imemoriale la fabricarea purpurii. Ținînd seama de prețul ridicat al purpurii se poate ușor aprecia valoarea beneficiilor realizate de vopsitorii fenicieni.

Este interesant de remarcat că dintre toate popoarele antice numai fenicienii au dat o amploare deosebită procedeelor de vopsire cu coloranți de origine animală. Explicația este simplă: fenicienii constituiau un popor puțin numeros, alcătuit din navigatori îndrăzneți și negustori abili, interesați în schimburi comerciale de valoare cît mai ridicată.

La popoarele cu o populație numeroasă (China, India, Egipt etc.), unde și nevoile erau foarte mari, s-au dezvoltat în special procedeele de vopsire cu coloranți de origine vegetală.

Pentru a conferi vopsirilor cu coloranți vegetali calități cît mai bune (pe care de regulă nu le prea aveau), oamenii au căutat în primul rînd să introducă în procesul vopsirii anumite substanțe capabile să lege cît mai strîns colorantul de fibră; au fost descoperiți astfel mordanții și printre primii utilizați a fost urina de om și sarea marină (clorura de sodiu). Cu timpul, gama de mordanți s-a lărgit iar vopsitoria a devenit o adevărată artă. Iată ce spune Pliniu cu privire la vopsitoriile egiptenilor.

„În Egipt se vopsesc țesături printr-un procedeu foarte ciudat. Mai întîi se curăță materialul, apoi se vopsește, dar nu cu culori ci cu multe substanțe capabile de a absorbi culoarea. Acestea nu apar de la început pe stofe, dar prin

cufundarea țesăturii în baia de vopsire, aceasta se scoate, puțin mai tîrziu, vopsită în întregime. Și ceea ce este mai admirabil este că, pe cînd baia de vopsire nu conține decît o singură materie colorantă, stofa cufundată în ea se vopsește în culori diferite, după calitatea substanțelor folosite. Și aceste culori nu numai că nu pot fi înlăturate prin spălare, dar țesăturile astfel vopsite devin mult mai trainice".

Rezultă destul de clar de aici că egiptenii cunoșteau mulți mordanți dotați cu proprietatea de a comunica aceleiași materii colorante tente diferite. Ei cunoșteau probabil și știau să utilizeze acțiunea pe care alcaliile, acizii și unele săruri o exercită asupra materiilor colorante.

În cazurile în care culoarea aplicată pe un material nu era suficient de bine fixată după prima vopsire, se proceda la o a doua introducere în baie. Stofele astfel tratate erau denumite de greci și romani *dibafe*, adică vopsite de două ori.

Realizarea unor vopsiri uniforme și rezistente era un secret al vopsitorului. Dar în timp ce secretele analoge ale unor întreprinderi moderne au la bază ample studii științifice, urmărite sistematic, la cei vechi totul era empiric, bazîndu-se pe fenomene adeseori inexplicabile. Deși secrete și empirice, rețetele tinctoriale ale anticilor s-au transmis, din generație în generație, pînă în evul mediu. Acestă transmitere s-a făcut din tată în fiu, mai ales pe cale orală, din necesitatea păstrării secretului; din același motiv, rețetele scrise sînt foarte puține și redactate într-un limbaj extrem de încîlcit și de confuz.

Prima descriere clară și detaliată a diverselor rețete de vopsire, a modului de cultivare a plantelor tinctoriale în Europa și de extragere a materiilor colorante din ele o găsim în lucrarea lui Colbert[1] apărută în 1671 și intitulată: *Instrucțiuni generale pentru vopsirea lînii și a produselor manufacturate de lînă în toate culorile și pentru cultura drogurilor sau ingredientelor utilizate aici*. Lucrarea, remarcabilă pentru epoca sa, deși sistematizează un bogat material faptic, făcîndu-l cunoscut unor cercuri largi, rămîne totuși la nivelul unui practicism îngust și nu dă nici o explicație științifică fenomenelor descrise.

[1] Ministru de finanțe al lui Ludovic al XIV-lea, el însuși fiul unui postăvar francez.

Fenomenul tinctorial, în toată complexitatea sa, va fi explicat abia după aproape două secole și jumătate de la apariția lucrării lui Colbert, prin colaborarea dintre fizica și chimia modernă, deși încercările în acest sens sînt foarte vechi. Lăsînd la o parte explicațiile mistice ale anticilor, legate de bunăvoința zeilor sau de proprietatea miraculoasă a anumitor substanțe de a colora, vom aminti doar de prima încercare cu caracter mai științific și mai realist. Este vorba de *Teoria chimică a vopsirii stofelor*, elaborată în 1740 de chimistul francez M. Hellot (1685—1761) și apărută în memoriile Academiei de Științe. Această teorie considera că: „Dilatînd porii corpului de vopsit, depozitînd aici particulele unei substanțe străine (colorantul — *N.A.*) și reținîndu-le aici, acesta va fi bine vopsit. Depunerea acestor substanțe străine numai la suprafața corpului sau în pori, a căror capacitate nu este suficientă pentru a le primi, face ca corpul să fie slab sau de loc vopsit, căci cea mai slabă lovitură va detașa atomii coloranți. În sfîrșit trebuie ca obiectul de vopsit să fie tratat cu o specie de mastic pe care nici apa de ploaie, nici razele solare să nu-l poată altera". Cît de științifică și cît de apropiată de adevăr este această concepție vom vedea într-un capitol viitor, aici fiind prezentată doar sub aspectul său istoric.

Și în domeniul vopsitoriei, ca și în multe alte domenii, raportul indisolubil dintre teorie și practică a jucat un rol hotărîtor în îmbunătățirea procedeelor și în obținerea unor rezultate cît mai valoroase. Deși uneori practica a depășit în timp teoria, trebuie să recunoaștem că succesele sale au fost cel mai adesea întîmplătoare; rezultate calitativ superioare nu s-au obținut însă decît atunci cînd teoria a oferit posibilitatea previziunii științifice. Dar acest lucru s-a întîmplat abia în urmă cu 5—6 decenii... De la cele mai vechi vopsitorii pînă la cele mai moderne ne despart cîteva milenii de muncă migăloasă, dar plină de frumusețe.

COSMETICĂ PREISTORICĂ

Fardurile, lacurile de unghii, vopselele pentru păr și cîte alte asemenea produse sînt oare specifice numai civilizației noastre moderne? Nu, nicidecum.

Izvorîtă din dragostea pentru frumos ca și din pricini dictate de igienă sau din intenția de a face cunoscut propriul rang social, cosmetica este una din cele mai vechi îndeletniciri ale omului. Fiecare fază a culturii umane a generat propriile ei legi ale frumuseții, o dată cu strădania de a găsi și mijloacele adecvate de respectare a acestor legi. Ca și arta, și cosmetica este legată, dintr-un anumit punct de vedere, de materiile colorante, pentru simplul motiv că frumosul se evidențiază prin culoare.

Cu mii de ani înainte de era noastră, bărbații și femeile cunoșteau puterea de atracție a unor culori alese, aplicate pe pielea omului, și se foloseau de ea cu rafinament. Cunoașterea unor produse naturale destinate acestui scop, precum și a rețetelor după care trebuiau preparate și folosite constituie o veche cucerire a minții omenești.

Aproape în toate descoperirile arheologice care au dat la iveală așezări omenești s-au găsit, printre altele, și vestigiile certe ale preocupărilor cosmetice. Obiectele descoperite în așezările din epoca paleolitică — vase ornamentate de os sau ardezie, palete frumos meșteșugite, provizii de mijloace cosmetice — atestă faptul că și oamenii acestei epoci aveau rețete proprii foarte precise potrivit cărora își pregăteau sulimanurile.

Dar ceea ce uimește mai mult este bogăția culorilor folosite la prepararea mijloacelor de înfrumusețare. Prin cercetări foarte minuțioase s-a putut dovedi că oamenii din vechime foloseau pentru sulimanuri nu mai puțin de șaptesprezece vopsele diferite, între care cele mai căutate erau albelile (cretă, marnă, var), negrelile (cărbune de lemn, oxizi de mangan) ca și toată gama de nuanțe a ocrului (de la galbenul cel mai deschis pînă la portocaliu și roșu).

Rujul de buze, de exemplu, despre care mulți socotesc, probabil, că este un mijloc cosmetic dintre cele mai noi, se cunoștea încă din perioada glaciară. În multe peșteri preistorice s-a găsit rumeneală de buze sub forma unor bețișoare ascuțite și de mărimi portabile, ca acelea din zilele noastre. Nu-și făcuse încă apariția civilizația propriu-zisă, cînd femeile foloseau acest mijloc pentru a-și face mai vie culoarea buzelor. Și valoarea estetică a acestui obicei era atît de mare, încît el se practica chiar și la adresa morților sau a statuilor. Astfel celebra *Venus din Willendorf*, statuetă de calcar din epoca paleolitică mai poartă încă vădite urme de vopsea roșie.

O dată cu apariția civilizațiilor sclavagiste și cu închegarea unor grupuri puternice de cetățeni îmbogățiți peste măsură, cosmetica evoluează pe calea luxului. Culturile sumeriană și egipteană, grecii și romanii ne-au lăsat nenumărate mărturii în acest sens. Este îndeobște cunoscută strălucirea la care ajunsese arta cosmetică în Egiptul de pe vremea Cleopatrei sau în Roma din epoca lui August.

Pentru prepararea dresurilor și sulimanurilor se cheltuiau sume uriașe și nu existau distanțe sau greutăți care să nu fie învinse pentru procurarea celor trebuincioase, dar mai ales a culorilor respective.

De-a lungul mileniilor, cosmetica a necesitat cantități apreciabile de coloranți a căror origine era, bineînțeles, naturală și a căror raritate le mărea considerabil prețul. Datorită însă cuceririlor științei, coloranții naturali au fost și în acest domeniu complet înlocuiți de cei de sinteză, mai frumoși și incomparabil mai ieftini.

COLORANȚI CA MONEDĂ

Desigur că atunci cînd vorbim de bani, avem în vedere banii noștrii de hîrtie și de metal. Dar lucrurile nu au stat la fel în toate timpurile și la toate popoarele. Necesitatea unui etalon economic cu care să poată fi comparată valoarea tuturor mărfurilor destinate schimbului s-a vădit din cele mai vechi timpuri. Forma concretă pe care a luat-o însă acest etalon a fost foarte diversă. Se cunoaște astfel existența banilor din scoici, din melci, din piatră, din blănuri și piei, din țesături, din pene, din sare și din metal.

Caracteristica generală a unor asemenea materiale o constituie faptul că aveau o valoare ridicată, datorită muncii concentrate în ele și rarității lor.

De o asemenea calitate au beneficiat cîndva și coloranții naturali, figurînd și ei printre așa-numitele monede primitive. Din diversele izvoare istorice existente rezultă că diversele materii colorante au constituit nu atît un mijloc de circulație, cît mai ales mijloc de plată a birurilor și tributurilor.

Astfel, o inscripție din templul de la Karnak (Egipt), vorbind despre cucerirea unui oraș sirian de către Tutmes al III-lea, enumeră printre obiectele de tribut cerute învinșilor lazuritul și malachitul, alături, bineînțeles, de aur și de argint. La fel Cartagina, după înfrîngerea de la Zama, plătea Romei ca tribut, printre altele, și o anumită cantitate de purpură și de kermes.

Din provincia Hispania, Roma lua anual, sub formă de impozit, zece mii de livre de *cinnabaria* (cinabru sau sulfură de mercur), foarte necesar mai ales la unele din sărbătorile romanilor. Mai mult chiar, după mărturiile lui Pliniu, cei care se ocupau cu comercializarea colorantului realizau beneficii uriașe, falsificîndu-l în multe moduri.

Acest mod de a plăti tributurile nu este specific numai antichității, ci apare și la alte popoare și în epoci cu totul diferite.

Din documentele aztecilor, vechii locuitori ai Mexicului, rezultă aceeași formă de îndeplinire a obligațiilor învinsului față de învingător. Orașele Huaxyacac (astăzi Oaxaca) și Coyolapan aduceau anual la Tenochtitlan, douăzeci de saci de *nochezli* (adică coșenilă). Și dacă pentru a obține un kilogram de colorant erau necesare cam 140 000 de insecte, ne putem da seama ce muncă enormă era concentrată în tributul adus.

Dar nu numai regii și învingătorii jefuiau pe această cale bunurile și munca supușilor, ci chiar și slujitorii bisericii medievale. Astfel mînăstirile benedictine din Prüm sau din Regensburg își măreau veniturile pretinzînd iobagilor, sub formă de dijmă, o anumită cantitate de kermes sau Johannisbluth (sîngele sfîntului Ioan) cum îl numeau călugării.

În epoca marilor descoperiri geografice (sfîrșitul secolului al XV-lea și începutul secolului al XVI-lea) conchistadorii și toți jefuitorii de teapa lor au prădat fără milă populațiile subjugate de cele mai însemnate valori naturale: aur, argint, mirodenii și bineînțeles și coloranți.

Iată dar că materiile colorante naturale, utilizate ca mijloc de înfrumusețare și de încîntare, au jucat adeseori și rolul nefast al unor bunuri prea rîvnite, aducînd împilare și robire celor pe care natura i-a dăruit mai din plin cu asemenea produse.

III

Fizica culorilor

CE ESTE CULOAREA?

Noțiunea de culoare se referă simultan la două fenomene: senzația subiectivă de culoare și proprietatea unui corp de a fi colorat. Deși profund deosebite prin mecanismul lor intim, aceste două fenomene au o caracteristică comună: ele depind total de un al treilea fenomen — lumina.

Se poate afirma, într-o primă aproximație, că culoarea înseamnă înainte de toate lumină, căci în întuneric nu mai există nici senzația cromatică și nici culoarea corpurilor. Pentru a înțelege secretul culorii a fost deci necesară mai întîi cunoașterea fenomenului luminii.

Prin proprietățile sale, lumina reprezintă cel mai simplu, mai rapid și mai eficient mijloc de cunoaștere a realității din lumea înconjurătoare. În același timp, lumina constituie un factor de mediu pentru întreaga natură vie care depinde direct sau indirect de această sursă de energie.

Principala noastră sursă luminoasă o constituie Soarele, care este o sursă naturală. În aceeași categorie se include și lumina stelelor sau cea provenită de la lună. Din motive lesne de înțeles, omul și-a creat, pentru perioada dintre apusul și răsăritul Soarelui, diferite surse de lumină artificiale: opaițul, lumînarea, torța, lampa cu gaz, becul electric, lampa cu neon etc. Razele de lumină provenite din diverse asemenea izvoare sînt percepute, datorită simțului vizual, cu ajutorul aparatului specific acestui simț — ochiul.

Pentru a lămuri mecanismul prin care apare senzația de lumină, să încercăm mai întîi să aflăm care este alcătuirea intimă a instrumentului menit să ne ajute atît de mult. Ochiul omenesc poate fi comparat, într-o anumită măsură,

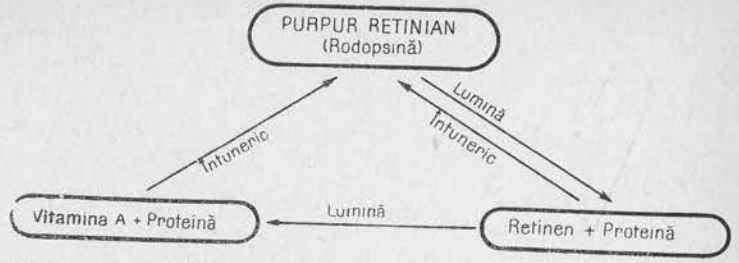
cu un aparat fotografic: ceea ce este în aparat diafragma, în ochi este irisul; obiectivului fotografic îi corespunde cristalinul, iar plăcii fotografice — retina. Rolul grăuncioarelor de argint ale plăcii fotografice este îndeplinit în ochi de terminațiile fotosensibile ale nervilor vizuali.

Senzația de lumină este percepută de aceste terminații nervoase, care sînt prelungiri ale nervului optic și apar la nivelul retinei sub formă de celule cu bastonașe (sensibile la alb și negru) și sub formă de celule cu conuri (sensibile la culoare). Aglomerarea acestor receptori optici pe retina ochiului omenesc este foarte mare; după cele mai recente aprecieri, pe cei cîțiva centimetri pătrați reprezentînd suprafața retinei se găsesc îngrămădite nu mai puțin de 121 500 000 de celule, dintre care 115 000 000 cu bastonașe și 6 500 000 cu conuri. Toate aceste celule sînt legate de centrul vizual al creierului printr-un număr corespunzător de fibre nervoase, izolate între ele și adunate toate în nervul optic. Diametrul acestuia nu depășește... 2 mm. Este ca și cum toate cablurile rețelelor telefonice europene ar fi reunite în ochiul omenesc într-un cablu unic nu mai gros decît o mină obișnuită de creion. Datorită acestui număr imens de legături nervoase individuale, ochiul omenesc este capabil să perceapă simultan 121 500 000 de senzații luminoase și să le transmită separat creierului.

Dar repartiția celulelor fotosensibile (cu conuri și bastonașe) în retină nu este omogenă, căci nu toată suprafața retinei prezintă aceeași sensibilitate. În fundul ochiului, pe retină, în direcția axului vizual, se află o zonă de circa 1 cm² denumită pata galbenă. Ea concentrează toată cantitatea de celule cu conuri, precum și un număr oarecare de celule cu bastonașe și prezintă maximum de sensibilitate. Pata galbenă a ochiului omenesc este de aproximativ 3 000 de ori mai sensibilă la lumină decît cel mai sensibil film fotografic.

Spre deosebire de acest loc, foarte sensibil la lumină, retina mai posedă o zonă complet lipsită de receptori fotosensibili și pe care deci nu se formează senzații luminoase; este zona denumită pata oarbă, pe care sensibilitatea retinei este nulă.

Capacitatea celulelor cu conuri și cu bastonașe de a transforma excitația luminoasă în excitație nervoasă se datorește prezenței unor pigmenți fotosensibili care participă la o serie de transformări fotochimice reversibile. Oamenii de știință au stabilit existența unui astfel de pigment în celulele cu bastonașe și l-au denumit *purpur retinian* sau *rodopsină*, datorită culorii sale roșietice. Sub acțiunea luminii, acesta se descompune dînd un produs de culoare galbenă *(retinen + proteină)*, care mai departe se poate decolora complet, trecînd într-o proteină și vitamina A. Din acest amestec final, la întuneric, se reface purpurul retinian care poate participa din nou la succesiunea de transformări fotochimice de mai sus, realizînd astfel un ciclu continuu. Existența unui astfel de ciclu de transformări reversibile asigură funcția ochiului, realizînd simțul vizual în general.



Ciclul purpurului retinian

În mod similar și în celulele cu conuri (sensibile la culoare) au fost identificați asemenea pigmenți susceptibili de transformări fotochimice similare cu ale purpurului retinian. Interesant este faptul că în celulele cu conuri există șapte asemenea tipuri de pigmenți. Cum aceștia sînt fotosensibili la toată gama de culori din lumea înconjurătoare, ciclul lor de transformări constituie substratul biochimic al simțului cromatic.

Perfecțiunea ochiului omenesc — confirmare a dictonului după care funcția creează organul — este rezultatul unei îndelungate adaptări a organismului uman la condițiile de mediu pe care i le-a creat natura. Animale a căror viață se desfășoară la întuneric (cîrtița, liliacul etc.) sînt lipsite de simțul vederii. Chiar omul, dacă stă mai multă vreme în întuneric, poate pierde acest minunat simț.

Relația dintre simțul vederii și lumină, analogă celei dintre simțul auzului și sunet, este o relație cauzală: vedem lumina și auzim sunetele pentru că acești doi agenți fizici pot impresiona unele din organele noastre de simț. Cauza senzației de culoare va trebui deci căutată în natura intimă a luminii.

Ca știință care se ocupă de studiul fenomenelor luminoase, optica își are originea în antichitatea îndepărtată; totuși de realizări epocale ale opticii nu putem vorbi decît de vreo trei veacuri încoace.

Printre cuceririle de seamă ale opticii se numără și descoperirea naturii fizice a luminii. Începînd cu Huygens (1629—1695) și terminînd cu Maxwell (1831—1879) și Hertz (1857—1894), o pleiadă numeroasă de fizicieni au adus valoroase contribuții la alcătuirea teoriei despre natura luminii. Datorită muncii lor, noi afirmăm astăzi, ca un lucru de la sine înțeles, că lumina este o oscilație electromagnetică asemănătoare, de exemplu, undelor radio.

Caracteristica oricărei oscilații este frecvența sa, adică numărul de vibrații pe secundă[1]. Distanța dintre două oscilații succesive este numită lungime de undă. Între frecvență (ν) și lungime de undă (λ) există un raport invers: pe măsură ce crește frecvența scade lungimea de undă.

Considerînd în locul timpului de o secundă spațiul pe care-l parcurge o undă electromagnetică în același interval de timp, deci de fapt viteza de propagare a undei respective, se poate evalua, în unități de măsură convenabil alese, lungimea de undă prin relația

$$\lambda = \frac{c}{\nu}.$$

Cum viteza de propagare a oscilațiilor electromagnetice și deci și a luminii are o valoare dată, și anume 300 000 km/s sau mai exact $2{,}997\ 96 \cdot 10^{10}$ cm/s, relația de mai sus devine:

$$\lambda = \frac{29\ 979\ 600\ 000}{\nu} \text{ cm}.$$

Noi numim lumină, vizibilă pentru ochiul nostru, numai oscilațiile electromagnetice a căror lungime de undă este cuprinsă între 0,4 și 0,8μ. Cunoscînd lungimea de undă a oscilației (radiației) luminoase, putem calcula frecvența sa care, conform celor discutate mai înainte, va trebui să fie foarte mare.

Într-adevăr, introducînd în relația de mai sus valorile respective, obținem, pentru limita superioară a radiației luminoase o valoare astronomică a frecvenței, și anume: 372 245 000 000 000 de oscilații pe secundă și respectiv dublă pentru limita inferioară. Înseamnă că unda luminoasă oscilează într-o secundă de mai multe sute de mii de miliarde de ori!

Din această cauză nu caracterizăm oscilația luminoasă prin frecvența ei ca în radiofonie, ci prin lungimea ei de undă, care este mult mai ușor de exprimat.

Domeniul de oscilații electromagnetice cu lungime de undă cuprinsă între 0,4 și 0,8μ a fost denumit spectrul vizibil. Dincolo de aceste limite, ochiul nostru nu mai percepe nimic. Aceasta înseamnă oare că dincolo de aceste limite nu mai există nimic? Nu, nicidecum!

În domeniul lungimilor de undă mai mici decît 0,4μ găsim noi regiuni spectrale cu proprietăți specifice. Astfel, regiunea ultravioletă conține radiații ce pot provoca interesante efecte chimice în diverse substanțe; urmează apoi regiunea radiațiilor X, utilizate în radiologie, și, în fine, regiunea radiațiilor γ și a radiațiilor cosmice, caracterizate prin lungimi de undă excepțional de mici și printr-o acțiune distrugătoare asupra organismelor vii.

În partea superioară a spectrului vizibil, la lungimi de undă mai mari de 0,8μ, găsim domeniul radiațiilor infraroșii, cu importante efecte termice, apoi domeniul microundelor utilizate în televiziune și, în fine, regiunea undelor radio.

Totalitatea acestor domenii de radiații alcătuiesc spectrul oscilațiilor (radiațiilor) electromagnetice. Pentru a

[1] Așa de pildă, multe aparate de radio au scala gradată în valori ale frecvenței, adică în kilocicli sau kiloherți (mii de vibrații pe secundă) și respectiv megacicli sau megaherți (milioane de vibrații pe secundă).

aprecia întinderea domeniului vizibil în comparație cu tot spectrul radiațiilor electromagnetice, să privim figura alăturată. Constatăm cu surprindere că sîntem aproape „orbi", deoarece dintr-un domeniu atît de vast, ochiul nostru nu sesizează decît o regiune extrem de îngustă. Cum figura nu poate reprezenta fidel acest raport, vom apela din nou la cifre. Închipuiți-vă un zid lung de 25 000 km; pentru a privi dincolo de el, ochiului nostru i-a fost rezervată o deschidere lată de abia... 1 mm. Cu alte cuvinte, din tot spectrul radiațiilor electromagnetice cunoscute ochiul nostru percepe abia a douăzeci și cincea miliarda parte. Este mult sau puțin? Nici una, nici alta, ci exact cît trebuie.

Acest lucru trebuie înțeles în sensul că terminațiile fotosensibile ale nervului vizual nu pot suporta fără o distrugere rapidă nici efectul termic al radiațiilor infraroșii, nici pe cel fotochimic, specific radiațiilor ultraviolete.

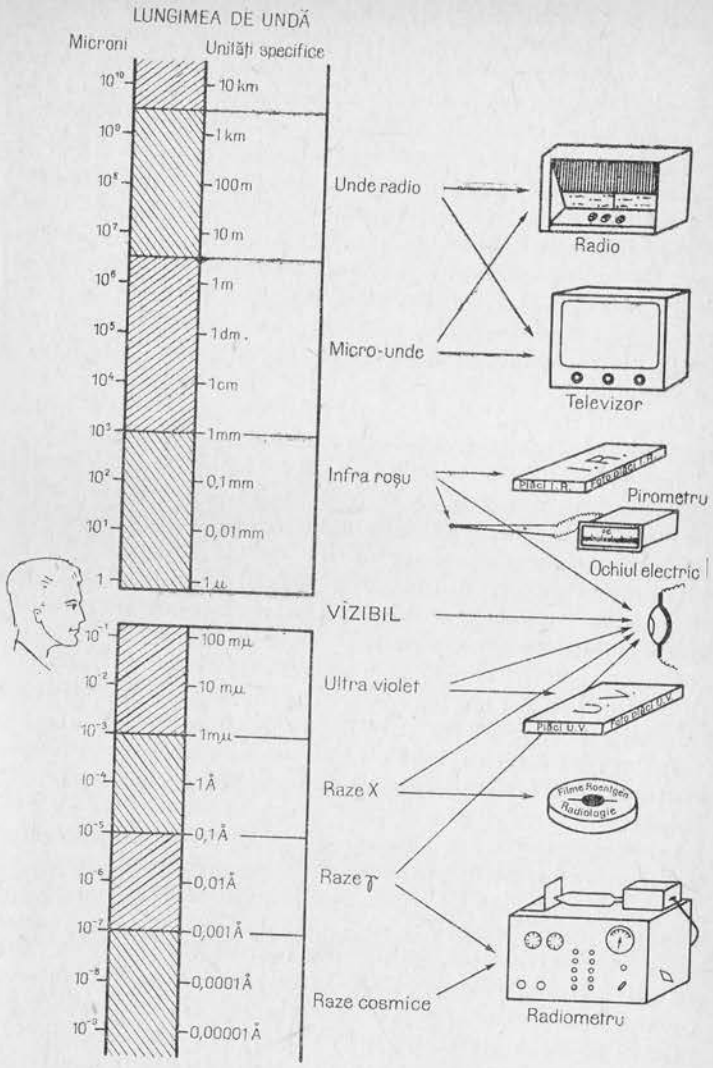
Dar dacă natura a rezervat ochiului omenesc o bandă foarte îngustă de lumină, omul și-a creat el însuși o serie întreagă de aparate capabile să-l ajute „să vadă" și acolo unde ochiul său nu-l mai poate sluji. Dincolo de infraroșu și de ultraviolet chemăm aparatele să ne ajute și dintre acestea o mențiune specială trebuie să-i acordăm „ochiului electric" (celula fotoelectrică); el nu numai că vede pe un domeniu mult mai larg — din infraroșu pînă în domeniul razelor gamma — dar nici nu obosește în timpul funcționării.

Cu oricare din celelalte radiații am „ilumina" un corp, el rămîne invizibil pentru noi, fiind însă vizibil, spre exemplu, pentru plăcile fotografice specifice fiecărui domeniu spectral.

Nu trebuie să fim îngrijorați de aparenta carență a organului nostru vizual, deoarece atît lumina solară, cît și cea provenită din diversele surse artificiale se încadrează perfect ca lungime de undă în îngustul domeniu spectral rezervat privirii noastre și, iluminînd toate corpurile din jurul nostru, ne permite să luăm cunoștință de ele.

Se impune pînă aici o concluzie, și anume: senzația vizuală apare ca urmare a acțiunii radiațiilor electromagnetice de lungime de undă cuprinse între 0,4 și 0,8μ asupra terminațiilor fotosensibile ale nervului optic.

Dar aceste două limite includ, în intervalul dintre ele, o multitudine de valori separate. Dacă vom exprima valo-



Spectrul radiațiilor electromagnetice

rile limită ale lungimii de undă în alte unități de măsură, care să mărească precizia determinărilor, vom constata lucruri interesante. Utilizînd o unitate de măsură de 10 000 de ori mai mică decît micronul, și anume ångströmul (Å), vom spune că limitele spectrului vizibil sînt 4 000 Å și respectiv 8 000Å. Între ele sînt plasate cel puțin 4 000 de valori diferite, corespunzătoare, ca lungime de undă, la tot atîtea radiații individuale.

S-ar părea că lucrurile devin tot mai complicate, dar nu este de loc așa. Trebuie să spunem de la început că cele patru mii de valori posibile ale lungimii de undă se găsesc grupate în șapte domenii distincte, dar cu treceri continue între ele, corespunzătoare celor șapte culori ale curcubeului.

Dar să fim mai expliciți. Una din proprietățile fundamentale ale luminii este aceea că ea se propagă în linie dreaptă. Dacă însă raza de lumină este obligată să străbată două medii diferite (de exemplu sticlă și aer), ea se abate de la drumul drept, frîngîndu-se. Această frîngere a razei de lumină este numită în optică refracție. Datorită fenomenului refracției, am aflat că de fapt lumina albă provenită de la soare sau de la surse artificiale nu este unitară sub aspectul compoziției.

Cea mai veche descriere a acestui fenomen datează cam din secolul al XVIII-lea î.e.n. și am moștenit-o, prin intermediul „cărților de lut", de la preoții babiloneni. Aceștia, turnînd ulei într-o ceașcă cu apă, au observat că la lumina soarelui pe ulei se formează o serie de inele concentrice colorate divers. S-au numărat șapte asemenea culori diferite, aceleași pe care oamenii le-au observat în curcubeu. Știința vremii nu a putut explica fenomenul și au trebuit să treacă mai bine de 30 de secole pînă să înțelegem exact despre ce este vorba.

Fenomenul inelelor colorate a fost redescoperit în 1663, de către Robert Boyle (1627—1691), dar el este astăzi cunoscut sub denumirea de „inelele lui Newton". Aceasta pentru că abia Newton (1643—1727) l-a explicat, demonstrînd dependența culorilor de grosimea păturilor de lichid. Tot Newton este acela care a lămurit și compoziția luminii albe pe baza descompunerii sale la trecerea printr-o prismă.

Dacă pe o prismă de sticlă se lasă să cadă un fascicul de lumină albă, traversînd-o, aceasta se refractă. Apare o succesiune de culori: roșu, portocaliu, galben, verde, albastru, indigo și violet. Sînt culorile spectrului vizibil și fenomenul apariției lor constituie dispersia luminii.

Dacă fiecare din aceste șapte culori, separată de celelalte cu ajutorul unui paravan, este trecută din nou printr-o prismă, ea se refractă, dar nu se mai descompune. Înseamnă de aici că fiecare din cele șapte culori este, sub aspectul compoziției, simplă, adică fundamentală.

Pe baza experiențelor sale, Newton trage următoarele trei concluzii:

1. Lumina albă nu este simplă.
2. Culorile componente sînt refractate diferit.
3. Aceste culori sînt simple și nu se mai pot descompune.

Acestea sînt și principiile pe care Newton a fundamentat cromatica, disciplina științifică ce se ocupă cu studiul culorilor.

Cele șapte culori fundamentale sînt și ele radiații electromagnetice. A le caracteriza numai prin culoarea proprie este destul de subiectiv, căci denumirea de verde sau de roșu, de galben sau de portocaliu constituie delimitări cu totul imprecise. Este deci firească introducerea unei măsuri, exprimată printr-un număr, care să caracterizeze diversele soiuri de lumină. Și astfel ajungem din nou la lungimea de undă, dar de data aceasta la valorile cuprinse în interiorul intervalului limitat de 4 000 și 8 000Å. Aici fiecărei culori îi corespund anumite valori ale lungimii de undă, după cum urmează:

Culoare	limite (Å)	Mărimea domeniului (Å)
Violet	4000—4350	350
Indigo	4350—4600	250
Albastru	4600—5000	400
Verde	5000—5650	650
Galben	5650—5950	300
Portocaliu	5950—6150	200
Roșu	6150—8000	1850

Se observă că fiecărei culori îi este rezervată în spectrul vizibil o anumită întindere, variind între 200 și 600Å, cu

excepția roșului, care ocupă singur aproape un sfert din întreg domeniul vizibil.

Culorile fundamentale mai sînt numite și radiații monocromatice, dar din tabelul de mai sus se constată că ele nu sînt caracterizate printr-o valoare unică a lungimii de undă. De exemplu, o radiație cu $\lambda = 5\,180$Å apare verde ca și o radiație cu $\lambda = 5\,420$Å. Deși simple, culorile fundamentale nu sînt „pure", ci reprezintă amestecuri de radiații în care unele pot predomina. Cu cît o radiație este caracterizată de un domeniu mai îngust de valori ale lungimii de undă, cu atît ea este mai strict monocromatică și culoarea respectivă ne apare mai saturată, mai expresivă.

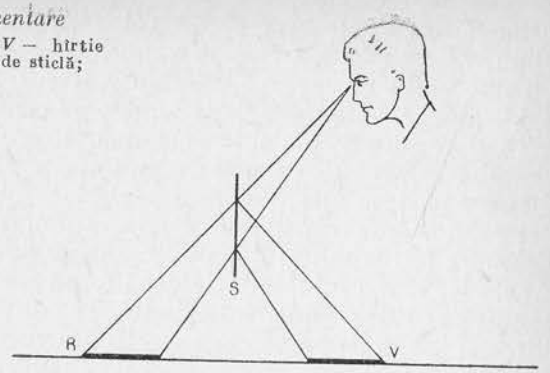
Dacă lumina albă se descompune în șapte radiații distinct colorate înseamnă că prin recombinarea acestor radiații trebuie să se obțină din nou lumina albă. Încercările de a realiza recompunerea luminii îi aparțin tot lui Newton. Amestecînd intim pulberi foarte fine, colorate după culorile din spectru, el obține o pulbere unică de culoare albă sau mai precis gri deschis[1]. Același lucru se realizează prin experiența cunoscută sub numele de „discul lui Newton", în care un disc de carton cu sectoare colorate în cele șapte culori fundamentale este rotit în jurul axului central. Datorită fenomenului persistenței imaginilor pe retină, la o anumită viteză, impresia produsă asupra ochiului este rezultanta celor șapte culori suprapuse — culoarea albă.

Musschenbroek a făcut aceeași experiență, înlocuind însă discul de carton cu un titirez a cărui suprafață este împărțită după meridiane în șapte culori. Prin rotirea titirezului se realizează la fel senzația de alb.

În toate aceste experiențe se realizează de fapt compunerea culorii albe din cele șapte culori de bază și nu a luminii albe, așa cum uneori greșit se afirmă. Pentru a realiza acest lucru este necesar să se suprapună radiațiile colorate care compun lumina albă și nu corpuri (pulberi, vopsele) care să creeze senzația acestor radiații. Meritul de a ne fi arătat cum trebuie făcută o asemenea experiență îi revine tot lui Newton.

[1] Culoarea obținută nu este perfect albă, ca urmare a unei insuficiente purități spectrale a culorilor utilizate.

Culori complimentare
R — hîrtie roșie; *V* — hîrtie verde; *S* — geam de sticlă;



Dacă spectrul obținut, în loc să fie proiectat pe un paravan, este obligat să traverseze o a doua prismă identică cu prima (ca material și formă), dar plasată invers, radiațiile vor suferi o nouă refracție, dar de sens opus primei. Rezultatul va fi lumina albă, sub forma imaginii sursei luminoase proiectată pe un ecran.

La același rezultat se ajunge dacă spectrul obținut la ieșirea din prismă este proiectat pe o lentilă convergentă; în focarul lentilei se vor suprapune toate radiațiile, recompunînd astfel raza inițială de lumină albă.

Experiențele făcute în legătură cu recompunerea luminii au condus între altele la o observație interesantă făcută chiar de Newton: lumina albă se poate obține nu numai prin suprapunerea celor șapte culori fundamentale, ci chiar suprapunînd numai două culori. Perechile de culori capabile să recompună lumina albă sînt, în general, următoarele:

roșu cu verde-albăstrui
portocaliu cu albastru-verzui
galben cu albastru
verde cu roșu-purpuriu
albastru cu galben
violet cu galben-verzui

și ele au fost denumite culori complimentare. Mulți cititori vor rămîne poate nedumeriți în fața acestui fenomen, deoarece este știut că dacă amestecăm, de pildă, o vopsea

galbenă cu una albastră, rezultatul este... un verde frumos și nu culoarea albă. De aceea trebuie să precizăm iarăși că nu este vorba de suprapunerea unor corpuri colorate complimentar, ci a unor radiații luminoase complimentare.

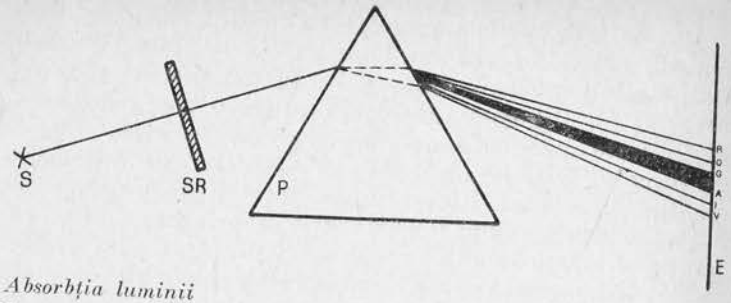
O experiență simplă și la îndemîna tuturor ne va lămuri sensul fenomenului culorilor complimentare. Plasați pe o masă, una lîngă alta, două foi de hîrtie colorate complimentar (de pildă una roșie și una verde). Țineți vertical deasupra lor, la mijlocul distanței care le desparte, o placă de sticlă, în așa fel încît cele două foi să fie văzute simultan — una prin transparența sticlei, iar cealaltă prin oglindirea ei (reflexia) pe placa de sticlă, așa cum se vede în figura alăturată. Privind din punctul de suprapunere al celor două imagini, se obține senzația de alb.

Existența culorilor fundamentale și a proprietății lor de a fi complimentare, unele față de altele, ne-a permis să explicăm culoarea corpurilor.

DE CE SÎNT COLORATE CORPURILE

În lumea înconjurătoare, omul constată prezența unei diversități de corpuri. Din punct de vedere optic, acestea se manifestă foarte diferit: unele sînt colorate, altele incolore, unele sînt transparente, altele opace, unele albe, altele negre sau gri etc.

Înainte de a încerca o explicație a acestui fenomen complex, să facem o experiență simplă. Un fascicul de lumină albă este descompus de o prismă în culorile fundamentale ale spectrului vizibil. Rezultatul este, așa cum am văzut, un spectru continuu de la roșu pînă la violet. Dacă însă în calea fasciculului luminos, înainte de intrarea sa în prismă, se plasează un corp transparent și colorat, de exemplu o sticlă roșie, spectrul care se obține își modifică substanțial aspectul. Dintr-un spectru continuu, în care apăreau toate radiațiile între 4 000 și 8 000Å lungime de undă, el devine discontinuu. În spectru apar dungi (benzi) negre, mai mult sau mai puțin intense și plasate pe locurile de unde lipsesc anumite radiații. În cazul experienței noastre lipsește radiația verde. Unde a „dispărut" aceasta? Dacă îndepărtăm sticla roșie din calea fasciculului de lumină incidentă,



Absorbția luminii

S — sursă luminoasă; *SR* — sticlă roșie; *P* — prismă de sticlă; *E* — ecran alb

radiația verde reapare și spectrul este iarăși continuu. Trebuie trasă deci concluzia că sticla roșie este cauza care provoacă această discontinuitate a spectrului.

Dacă în locul unei sticle roșii vom utiliza una verde, din spectru va dispare radiația roșie: cu o sticlă albastră eliminăm radiația galbenă, și invers, cu o sticlă portocalie eliminăm radiația albastră-verzuie și așa mai departe. Dar culoarea sticlei utilizate este complimentară radiației eliminate din spectru. Înseamnă că din fasciculul inițial de lumină albă (conținînd toate radiațiile) cele complimentare culorii sticlei sînt reținute de aceasta sau, cum se spune de obicei, sînt absorbite. Corpurile au deci proprietatea de a absorbi o parte din lumina care cade pe ele.

Să facem acum altă experiență, tot atît de interesantă și instructivă[1]. Să luăm, de pildă, un obiect de culoare verde pe care să-l iluminăm cu o lampă al cărei bec a fost înfășurat mai înainte cu o foiță de celofan roșie. Ce culoare va căpăta obiectul astfel iluminat? Negru sau aproape negru! Explicația este aceeași: absorbția radiațiilor complimentare culorii obiectului pe care cad.

În afară de proprietatea de a absorbi, total sau parțial, lumina, corpurile au și capacitatea de a o reflecta sau de a o lăsa să treacă prin ele. Considerînd totalitatea combinațiilor posibile dintre absorbția și reflexia luminii de către corpuri, s-a ajuns la elaborarea unei teorii generale, care să explice culoarea corpurilor.

[1] Experiența trebuie făcută în întuneric complet pentru a elimina influența radiațiilor parazite.

Dar această teorie s-a născut cu începutul, deşi problema s-a pus din cele mai vechi timpuri. Astfel, după Plutarh, unii filozofi greci ca Empedocle, Platon precum şi mulţi elevi ai lui Pitagora considerau culoarea corpurilor ca o proprietate specifică a acestora. Epicur considera culorile ca fiind datorite luminii, care se modifică prin reflexia ei pe diferite corpuri. Elevii lui Aristotel afirmau despre culoarea corpurilor că ar fi o emanaţie proprie a acestora, provenită dintr-un amestec convenabil de negru şi alb. Mai tîrziu, la începutul secolului al XVII-lea, Kepler consideră culoarea ca un fenomen de absorbţie a luminii. Plecînd de la această ideie şi pe baza observaţiilor proprii, Newton elaborează o teorie care stă şi astăzi la baza concepţiilor din acest domeniu.

Principiile de bază ale acestei teorii pot fi rezumate astfel:

1. Un corp transparent apare colorat în culoarea complimentară celei pe care o absoarbe şi pentru care este deci opac. Dacă nu are loc nici o absorbţie, corpul este transparent şi incolor.

2. Un corp opac apare colorat în culoarea pe care o reflectă şi care este complimentară celei absorbite.

3. Dacă un corp reflectă integral toate radiaţiile, el apare opac, de culoare albă; dacă, dimpotrivă, absoarbe integral toate radiaţiile, corpul apare opac, de culoare neagră.

Între negru şi alb există o gamă vastă de tonuri cenuşii (gri) rezultate dintr-o reflexie parţială, dar omogenă a tuturor radiaţiilor. Dacă radiaţiile care alcătuiesc lumina albă sînt reflectate mult şi în mod egal, tonul cenuşiu se apropie de alb, — este un gri deschis; dacă însă sînt reflectate puţin, dar tot în mod egal, tonul cenuşiu se apropie de negru, fiind gri închis.

Fiind vorba de o reflexie omogenă totală (alb), parţială (cenuşiu) sau nulă (negru), culorile respective au fost denumite culori *acromatice*, adică necolorate, spre deosebire de celelalte culori denumite *cromatice*.

Principalele cazuri ce pot fi în general luate în consideraţie pentru a lămuri culoarea corpurilor sînt schematizate alăturat pentru o mai uşoară înţelegere a fenomenului. Din aceste scheme, ca şi din cele discutate mai sus, nu trebuie să se înţeleagă că ar fi vorba de reflexia, respectiv absorbţia

unei singure radiaţii în diversele corpuri: acesta ar fi cazul ideal. În realitate, corpurile absorb simultan mai multe radiaţii şi de asemenea reflectă simultan un domeniu de radiaţii, aceasta fiind cauza pentru care ne apar o multitudine de tonuri şi degradeuri ale unei culori fundamentale. De notat este faptul că atunci cînd se vorbeşte de absorbţia simultană a mai multor radiaţii, acestea nu pot să fie decît vecine în spectru; la fel şi în cazul reflexiei unui domeniu de radiaţii. De aceea nu putem vorbi de corpuri colorate în portocaliu-verzui, violet-gălbui, roşu-albăstrui etc. Amestecul de culori corespunzătoare unor radiaţii vecine în spectru constituie, după cum vom vedea, unul din principiile fundamentale ale aplicării coloranţilor pe diverse materiale.

Imensa majoritate a corpurilor absoarbe din spectrul vizibil anumite radiaţii, în mod specific, provocînd ceea ce numim *absorbţie selectivă* (noţiune cu care ne vom mai întîlni). Dar corpurile incolore de ce ne apar sub acest aspect? Explicaţia este simplă: ele nu absorb radiaţii din spectrul vizibil, fiind la fel de transparente pentru tot domeniul de radiaţii dintre 4 000 şi 8 000 Å. Ele însă sînt opace, adică prezintă absorbţie selectivă, dar faţă de radiaţii cu lungime de undă mai mică decît limita inferioară a domeniului vizibil. Absorbţia lor selectivă are loc deci în domeniul ultraviolet, acolo unde ochiul nostru nu mai percepe lumina.

Dar datele experimentale obţinute în studiul absorbţiei selective în domeniul vizibil şi, respectiv, în ultraviolet trebuiau legate într-o concepţie unică, eliminînd caracterul subiectiv al aprecierilor. Numai astfel puteau fi lămurite cauzele absorbţiei selective. S-a putut ajunge aci numai după un nou efort colectiv al oamenilor de ştiinţă pentru dezvăluirea unor noi taine ale naturii şi poate a celor mai intime dintre tainele sale: structura materiei.

CÎTEVA NOŢIUNI DE BAZĂ

Experimental se constată că fiecare corp, sau mai bine zis substanţa din care este alcătuit un corp, prezintă o absorbţie selectivă faţă de anumite radiaţii; din spectrul vizibil unele radiaţii vor fi absorbite total, unele parţial,

iar altele de loc. Caracteristica fiecărei radiații o constituie, după cum am văzut, lungimea sa de undă. Dacă vom ilumina o substanță, eventual adusă în stare de soluție pentru a o face transparentă, în mod succesiv, cu toate radiațiile din spectrul vizibil[1], vom putea constata, chiar cu ochiul liber, că pe măsură ce ne deplasăm dintr-o parte în alta a spectrului, transparența sa se modifică continuu. Există o radiație sau un grup restrîns de radiații, unde absorbția este foarte intensă, scăzînd mai încet sau mai repede de o parte și de alta a acestei radiații. Se spune că aici are loc *absorbția maximă*, iar lungimea de undă a radiației corespunzătoare o vom nota cu λ_{max}. Dar ceea ce apreciază ochiul poate diferi de la individ la individ, astfel că nu este exclus ca pentru o anumită substanță să găsim mai multe valori ale lui λ_{max}; de aceea este necesară introducerea unei metode de lucru strict obiective.

Cînd raza de lumină străbate un mediu absorbant, are loc o diminuare a intensității sale luminoase, proporțională cu grosimea stratului de substanță traversat. Această constatare, cunoscută sub numele de legea lui Lambert-Beer, este redată matematic printr-o relație de tipul

$$I = I_0 e^{-\alpha d},$$

în care I_0 este intensitatea radiației incidente, I — intensitatea radiației emergente, d — grosimea stratului în centimetri, α — coeficientul de absorbție, iar e — baza logaritmilor neperieni. Sau, mai bine, trecînd la logaritmi zecimali, pentru un corp solid sau lichid se poate scrie:

$$I = I_0 \, 10^{-Kd},$$

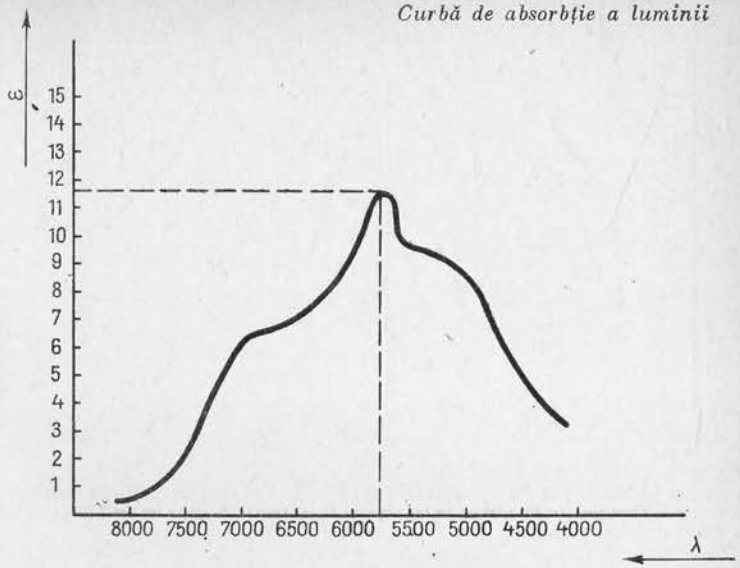
unde K este coeficientul de extincție (de stingere a razei luminoase). Pentru soluția unei substanțe oarecare într-un solvent care nu absoarbe (în domeniul spectral respectiv), relația de mai sus devine

$$I = I_0 \, 10^{-\varepsilon dc},$$

în care c este concentrația în moli la litru, iar ε a fost denumit coeficientul de extincție moleculară. Măsurînd ra-

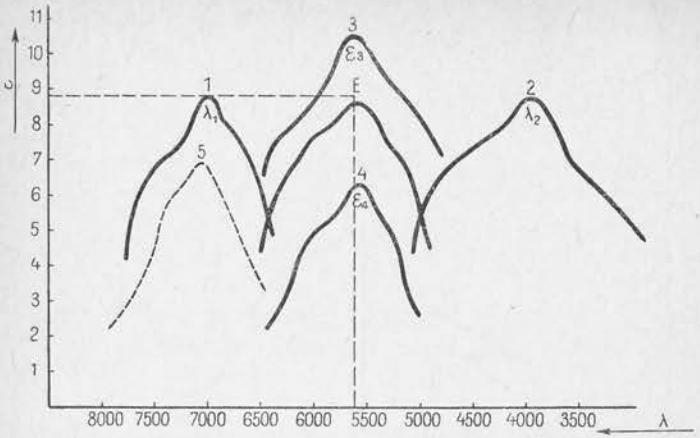
[1] Această succesiune de radiații, separate unele de altele, poate fi obținută cu ajutorul unui aparat numit monocromator.

Curbă de absorbție a luminii



portul $\log \frac{I_0}{I}$, cu ajutorul unui spectrofotometru, se determină K sau mai adesea ε. Pentru un corp dotat cu absorbție selectivă, ε este o funcție a lungimii de undă a radiației incidente, adică $\varepsilon = f(\lambda)$, iar curba care reprezintă asemenea variație este denumită curba de absorbție. Ea ne redă foarte exact comportarea substanței față de lumină, proprietățile sale absorbtive. Partea cea mai înaltă a curbei, reprezentînd maximum de absorbție, poate fi precis caracterizată prin coordonatele punctului respectiv, adică prin ε_{max} și λ_{max}. Aceste două valori, constante pentru fiecare substanță în parte, caracterizează cu rigurozitate matematică însușirile optice ale diferitelor substanțe.

Dacă se consideră o anumită substanță caracterizată prin valori bine definite ale lui ε_{max} și λ_{max} și studiem în comparație cu ea alte substanțe, se găsește, pentru fiecare în parte, alte valori ale lui ε_{max} și λ_{max}. După diferențele ce apar între aceste din urmă valori ale lui ε_{max} și λ_{max} și cele ale substanței etalon, vorbim de existența anumitor efecte de modificare a proprietăților optice ale substanțelor.



Efectele modificării absorbției

1 — efect batocrom; *2* — efect hipsocrom; *3* — efect hipercrom; *4* — efect hipocrom; *5* — combinație de efecte batocrom și hipocrom; *E* — curba de absorbție a colorantului etalon.

Astfel, dacă maximum de absorbție este deplasat la lungimi de undă mai mari, spunem că în trecerea de la o substanță la cealaltă s-a produs un *efect batocrom*. El se manifestă printr-o închidere a culorii.

Dacă maximum de absorbție se deplasează către valori mai mici ale lungimii de undă, vorbim de existența unui *efect hipsocrom*, care se manifestă printr-o deschidere a culorii.

De asemenea, modificările pe care le suferă ε_{max} sînt grupate în două efecte contrarii. Dacă maximum de absorbție se deplasează la valori mai mari ale lui ε, este vorba de un *efect hipercrom*, adică de o întărire a culorii; în situația inversă se consideră apariția unui *efect hipocrom*, care slăbește culoarea unei substanțe în comparație cu alta. Figura alăturată permite cu ușurință înțelegerea naturii acestor efecte.

În practică, în cazurile concrete, se produc variații simultane ale lui λ și ε astfel că vorbim de existența unor combinații de efecte, de pildă batocrom și hipercrom, batocrom și hipocrom etc.

Pe nesimțite ne-am apropiat foarte mult de dezlegarea enigmei culorilor. Trebuie să recunoaștem însă că pînă

acum a avut cuvîntul numai fizicianul, deși coloranții de sinteză sînt de fapt rezultatul muncii chimiștilor. Credem că a sosit timpul să le dăm și lor putința de a-și spune părerea, mai ales că ei nu s-au mulțumit numai cu ceea ce am aflat pînă acum.

Știm, de exemplu, că verdele din natura vie se datorește clorofilei, iar roșul hemoglobinei. Dar de ce clorofila este verde și hemoglobina roșie? Pentru că, ne va spune fizicianul, fiecare prezintă absorbție selectivă în domeniul vizibil; clorofila absoarbe radiațiile roșii, iar hemoglobina pe cele verzi. Vom fi de acord cu această explicație, dar curiozitatea chimistului nu este încă satisfăcută. De ce, se întreabă el, două substanțe destul de apropiate în ce privește compoziția chimică se comportă așa de diferit față de lumină? Dar părțile componente ale unei substanțe sînt așezate nu întîmplător, ci într-un anumit ansamblu pe care îl denumim, laconic dar cuprinzător, structură chimică. Cauzele absorbției selective a luminii vor trebui deci căutate nu atît în diferențele de compoziție a substanțelor, ci mai ales în diferențele dintre structurile lor chimice. S-a născut astfel geniala idee a existenței unor legături cauzale între structura chimică a unei substanțe și proprietățile ei, inclusiv cele optice. A apărut un nou domeniu de cercetare, și anume cel al relațiilor dintre structură și culoare, ale cărui realizări reprezintă succesul muncii colective, al colaborării strînse dintre fizicieni, chimiști și matematicieni.

Studiul detaliat al acestui domeniu depășește cadrul călătoriei pe care ne-am propus să o facem în lumea coloranților. Totuși cîteva noțiuni de bază ne vor folosi foarte mult mai tîrziu.

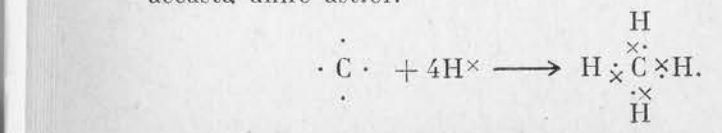
Trebuie să spunem de la început că, pentru explicarea relațiilor dintre structură și culoare va trebui să facem apel la o serie de noțiuni, poate ciudate pentru unii cititori. Structura atomilor și moleculelor, legăturile chimice, electrovalența și covalența, legăturile simple și electronii σ, dublele legături și electronii π, starea fundamentală și starea excitată, tranzițiile electronice și energia de tranziție sînt principalele noțiuni cu care operează acest domeniu. Cu puțină răbdare și totodată cu interes și pasiune vom reuși să pricepem fenomene care la prima vedere ne apar foarte complicate și încîlcite.

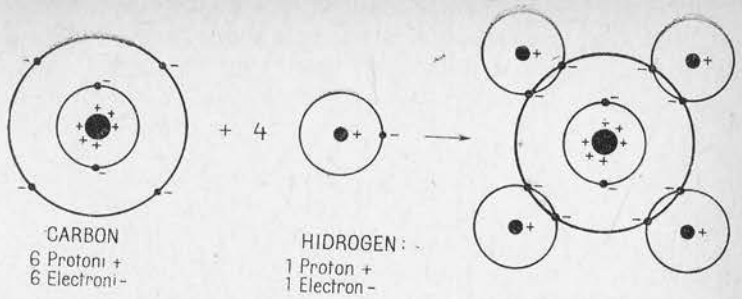
Să începem, așadar, cu cîteva cunoștințe din domeniul structurii materiei. După cum se știe, pînă astăzi se cunosc 104 elemente, adică 104 tipuri diferite de atomi. Pentru caracterizarea lor se folosesc două valori fundamentale: masa atomică și numărul atomic.

Dintre acestea, cea mai importantă este cea de a doua noțiune, adică numărul atomic. El desemnează în primul rînd locul pe care un tip oarecare de atomi îl ocupă în sistemul periodic al elementelor. Dar în afară de aceasta el ne dezvăluie întreaga natură intimă a atomului, toate tainele sale. Numărul atomic (numărul de ordine) al unui element chimic arată valoarea sarcinii pozitive a nucleului, respectiv numărul de electroni care neutralizează această sarcină. De aici se poate trage concluzia că, în fond, numărul de electroni ai unui atom hotărăște locul acestuia în sistemul periodic și în continuare se poate afirma că modul de dispunere al acelorași particule (electronii) în jurul nucleului atomic determină proprietățile fizice și chimice ale elementului respectiv.

Repartizarea electronilor în jurul nucleului nu este întîmplătoare, ci, din contră, guvernată de legi cu totul specifice. Oricare ar fi această repartizare însă, în mod necesar se vor găsi cîțiva electroni plasați în zona cea mai periferică a atomului. Numărul acestora variază de la 1 pînă la 8. Tocmai de acești electroni periferici se interesează chimistul, căci ei sînt particulele prin intermediul cărora se realizează legăturile chimice.

Dintre diversele tipuri de legături chimice ne vom referi numai la unul singur, și anume la cel mai răspîndit și în același timp la cel mai important tip: *legătura covalentă*. Ea se realizează prin punerea în comun a unui număr oarecare de electroni aparținînd diferiților atomi. Dacă vom considera configurația electronică a două dintre cele mai cunoscute elemente, și anume: carbonul și hidrogenul, se poate observa că pentru a forma metan, ele se unesc prin electronii periferici sau de valență. Putem reprezenta această unire astfel:

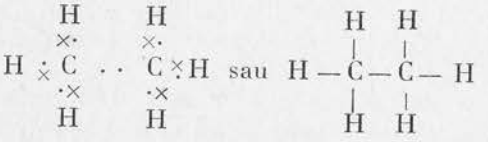




Schema formării moleculei de CH_4

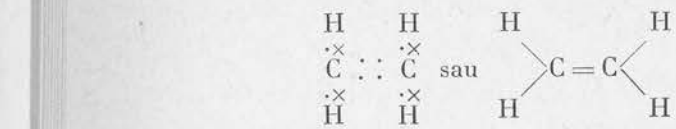
Se vede din aceste reprezentări că cei patru electroni ai atomului de carbon sînt puși în comun cu alți patru electroni, proveniți fiecare de la cîte un atom de hidrogen. Rezultă astfel patru perechi distincte de electroni, comuni atomilor pe care îi unește; acestea sînt cele patru covalențe ale atomului de carbon.

Dar atomul de carbon își poate pune electronii în comun, formînd covalențe, și cu atomi de același fel. Astfel putem scrie



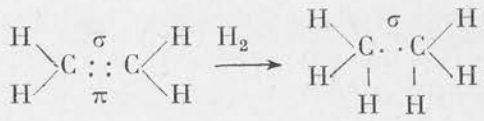
adică etanul, hidrocarbura imediat superioară metanului. Cei doi atomi de carbon sînt legați printr-o covalență sau, cum se spune de obicei, printr-o legătură simplă. Electronii care realizează această legătură chimică au fost denumiți electroni σ (sigma). Cum desfacerea acestei legături, în reacțiile chimice, se realizează destul de greu, spunem că legătura simplă dintre cei doi atomi de carbon și respectiv sistemul de electroni σ care o realizează prezintă o stabilitate ridicată.

Se cunosc însă și cazuri, de altfel foarte multe la număr, cînd doi atomi de carbon se unesc prin punerea în comun a patru electroni, cîte doi de la fiecare, adică



aceasta fiind formula substanței pe care o cunoaștem sub denumirea de etenă. Între cei doi atomi de carbon se formează o legătură dublă. Din cei patru electroni care o realizează doi sînt electroni σ, ceilalți doi fiind numiți electroni π. Compușii chimici în care apar legături realizate simultan prin electroni σ și π au un caracter *nesaturat*, participînd cu multă ușurință la reacții de adiție.

Un exemplu îl constituie hidrogenarea etenei



care, în condițiile reacției, se transformă ușor dintr-o substanță nesaturată într-una saturată.

Electronii π, cu ușurința lor de a se desface din sistemele de legături în care apar, sînt cei care au permis această transformare. Această proprietate, caracteristică electronilor, a fost denumită *mobilitate*.

Cu această noțiune am ajuns în miezul problemei. Avem acum „iarba fiarelor", care ne va descuia ușa ferecată cu șapte lacăte.

Trebuie să spunem de la început că absorbția selectivă a luminii de către o substanță oarecare este strîns legată de prezența unui sistem de electroni π în molecula sa. Să vedem însă cum.

Cînd o radiație luminoasă este absorbită de o substanță oarecare, moleculele substanței își măresc energia internă. Ele trec de la un nivel de energie mai scăzut, numit *stare fundamentală*, la unul mai ridicat, numit *stare excitată*. Trecerea aceasta de la starea fundamentală la starea excitată (mai bogată în energie) a fost denumită *tranziție*; în

mod corespunzător, energia necesară realizării unei tranziții a fost numită *energie de tranziție*. Diferența de energie ΔE, dintre cele două stări ale moleculei, adică energia de tranziție, se poate calcula cu ajutorul unei relații foarte simple, și anume:

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda},$$

în care h este o constantă denumită „constanta lui Planck", c — viteza luminii iar λ — lungimea de undă a radiației absorbite. Înlocuind pe h și pe c cu valorile lor numerice, relația de mai sus devine:

$$\Delta E = \frac{286\,000}{\lambda}.$$

Energia de tranziție determină, după această relație, lungimea de undă a radiației absorbite, adică valoarea lui λ_{max} din curba de absorbție. Invers, cunoscînd din determinări experimentale valoarea lui λ_{max}, se poate stabili mărimea energiei de tranziție. Dacă se calculează valoarea lui ΔE pentru radiațiile limită ale spectrului vizibil — radiația violetă, cu $\lambda = 4\,000$Å și cea roșie, cu $\lambda = 8000$Å — se găsește că energia corespunzătoare este de 71 kcal/mol pentru violet și respectiv 35 kcal/mol pentru roșu.

Se deduce de aici că un corp nu va fi colorat pentru ochiul nostru decît dacă energia de tranziție a moleculelor sale va fi cuprinsă între 71 și 35 kcal. Înseamnă că în structura moleculelor respective trebuie să existe, ca o condiție fundamentală, anumite elemente structurale suficient de „mobile", excitabile la energii cuprinse în aceste limite. Aceste elemente structurale nu sînt decît electronii π.

Aglomerarea într-o moleculă a unui număr crescînd de electroni π (sub forma înmulțirii dublelor legături) face ca aceasta să devină tot mai ușor excitabilă, absorbind selectiv diverse radiații, din ce în ce mai aproape de spectrul vizibil și chiar în interiorul lui.

Să apelăm din nou la un exemplu. Să considerăm o serie de substanțe cu structură asemănătoare și care diferă între ele numai prin numărul de duble legături. Formulînd această serie într-o manieră generală, vom scrie:

$$R - [CH = CH]_n - R,$$

unde R este un radical organic, același pentru toată seria, iar n va lua valori succesive de la 1 la 7. Dacă urmărim variația lui λ_{max} și respectiv a lui ΔE pentru fiecare termen, vom obține datele din tabloul de mai jos.

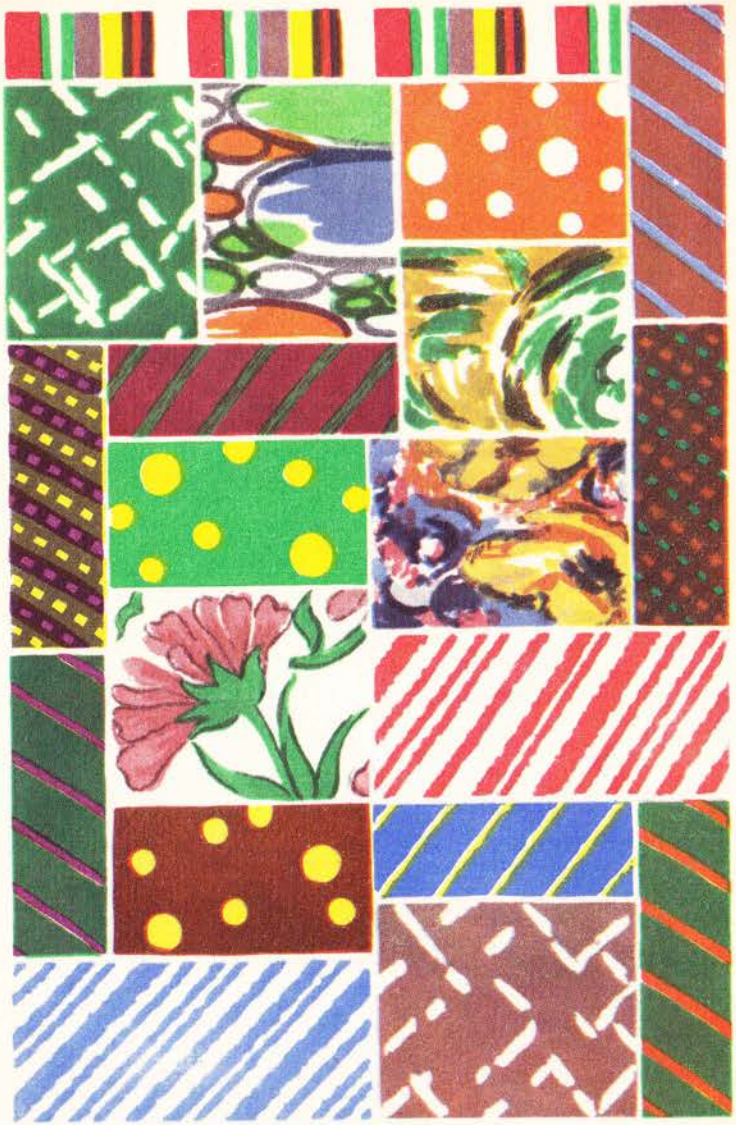
n	λ_{max} Å	ΔE kcal/mol	Regiunea spectrală
1	3 060	93,46	ultra violet
2	3 340	85,63	
3	3 580	79,90	
4	3 840	74,48	
5	4 030	70,96	vizibil
6	4 200	68,10	
7	4 350	65,48	

Ce ne spun datele acestui tabel? În primul rînd, că dubla legătură, cu electronii săi π foarte mobili, deplasează succesiv absorbția din domeniul ultraviolet în cel vizibil. Această deplasare a absorbției spre lungimi de undă mai mari (respectiv valori mai mici ale energiei) coincide cu apariția unui efect pe care îl denumeam batocrom.

Din acest fapt și din multe altele necitate aici s-a tras concluzia că introducerea într-o moleculă oarecare a unui anumit număr de duble legături, micșorînd energia de tranziție de la starea fundamentală la cea excitată, aduce moleculei respective culoare. Dubla legătură este, prin urmare, un purtător de culoare sau, cum i se mai spune, un *cromofor*. Această afirmație se sprijină și pe faptul că dacă o substanță ale cărei molecule conțin un anumit număr de duble legături, fiind deci colorată, este supusă hidrogenării, își pierde deîndată culoarea.

Reținem, în concluzie, rolul capital pe care electronii π îl joacă în apariția culorii unei substanțe și vom înțelege, încă de pe acum, că toți coloranții vor trebui să conțină în molecula lor un sistem, mai simplu sau mai complex de electroni π, fără de care ei încetează de a mai fi colorați.

Carnaval realizat cu coloranți sintetici aplicați pe mătase



Mostre de țesături divers colorate

CE SÎNT DECI COLORANȚII?

Dacă vom căuta într-un dicționar, chiar de specialitate, termenul de colorant, vom constata că definirea sa este destul de simplă: „orice substanță colorată capabilă să comunice diverselor materiale culoarea sa proprie, fixîndu-se pe acestea în mod durabil cu ajutorul unor procedee convenabil alese". Este adevărat că unele dicționare[1] dau definiții mai cuprinzătoare dar, oricît de ample ar fi, ele rămîn totuși „definiții de dicționar", succinte și deci simplificatoare. De aceea, ținînd seama de vastitatea implicațiilor pe care le presupune termenul „colorant", vom încerca să-l definim în mai multe etape, din aproape în aproape.

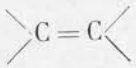
Se înțelege de la sine că nu poate fi vorba de coloranți incolori; ei trebuie deci să aibă, în primul rînd, o culoare proprie, adică să fie substanțe colorate. De aceea comportarea specifică față de lumină, adică absorbția selectivă în spectrul vizibil, este condiția numărul unu care se impune oricărui colorant.

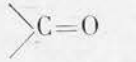
Din cele discutate mai înainte, am văzut că, pentru o substanță oarecare, absorbția selectivă a luminii este condiționată de structura sa chimică, culoarea ei fiind deci hotărîtă de particularitățile structurale ale moleculei sale. Dubla legătură dintre doi atomi de carbon este un cromofor, conferind culoare unor substanțe incolore pentru ochiul nostru.

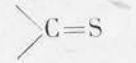
Este oare dubla legătură singurul cromofor cunoscut? Da, dar cu precizarea că ea poate să apară nu numai între doi atomi de carbon, ci legînd între ei și alte tipuri de atomi. S-a născut astfel o concepție unitară, coordonînd toate faptele experimentale referitoare la coloranți. Este vorba de *teoria cromoforilor*, elaborată în 1876 de către O.N. Witt (1853—1915). După el, pentru ca o substanță să fie colorată, trebuie să conțină în molecula sa o anumită nesaturare (deci legături duble); această nesaturare apare în anumite grupări de atomi care alcătuiesc astfel cromofori.

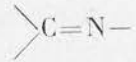
[1] Vezi *Dicționarul enciclopedic român*, vol. I, p. 701.

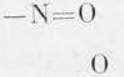
Principalii cromofori sînt, conform teoriei lui Witt, grupările:

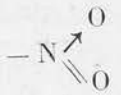

gruparea etilenică

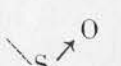

gruparea carbonilică


gruparea tiocarbonilică


gruparea azometinică

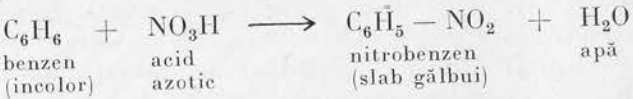

gruparea nitrozo


gruparea nitro


gruparea azo

gruparea sulfonil

Introducerea acestor grupări în molecula unei substanțe organice incolore o transformă într-un *cromogen* (producător de culoare). Așa, de pildă, benzenul (cea mai simplă hidrocarbură aromatică) este incolor pentru ochiul nostru — $\lambda_{max} = 2\,080$Å — , dar prin nitrare devine slab gălbui.

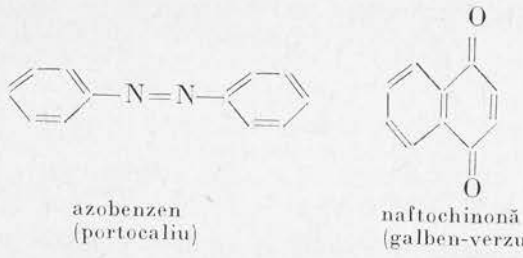


Introducerea cromoforului nitro a transformat benzenul într-un cromogen. Dacă se înmulțesc cromoforii, culoarea se întărește, efectul batocrom crește; dinitrobenzenul și trinitrobenzenul apar în culori din ce în ce mai galbene.

Utilizînd formulele de structură ale acestor substanțe, vom alcătui următoarea serie:

În trecerea de la o substanță la alta, efectul batocrom se accentuează, iar absorbția luminii se face la lungimi de undă din ce în ce mai mari, deci la energii de tranziție din ce în ce mai mici.

De asemenea, dacă vom uni două cicluri benzenice prin cromoforul — N = N — sau vom introduce în molecula naftalinei cromoforul vom constata că substanțele rezultate au căpătat culoare proprie, devenind cromogeni.



Și seria exemplelor de transformare a unor substanțe incolore în substanțe colorate ar putea continua pe încă multe pagini, dar socotim că nu este cazul să insistăm. Trebuie însă să precizăm că nici una din substanțele care sînt doar colorate nu pot fi considerate coloranți.

Pentru ca un cromogen, spune mai departe teoria lui Witt, să devină un colorant propriu-zis, el trebuie să mai posede încă un tip de grupări de atomi, numite grupări

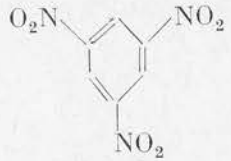
[1] Benzenul, de compoziție C_6H_6, este formulat și astăzi, deși nu prea corect, ca un ciclu de șase atomi de carbon legați între ei prin legături duble care alternează cu legături simple.

auxocrome, care au rolul de a intensifica culoarea și permit cromogenului să se fixeze în mod permanent pe suportul pe care este depus.

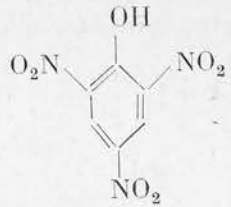
Ca auxocromi, teoria consideră următoarele grupări de atomi:

$-NH_2$	gruparea amino
$-NH.CH_3$	gruparea metilamino
$-N(CH_3)_2$	gruparea dimetilamino
$-NH.C_6H_5$	gruparea fenilamino
$-OH$	gruparea hidroxil
$-O.CH_3$	gruparea metoxi
$-O.C_2H_5$	gruparea etoxi

Introducînd una din aceste grupări în moleculele din exemplele de mai sus, acestea devin coloranți. Așa de pildă, dacă în trinitrobenzen introducem o grupare auxocromă —OH, obținem cel mai vechi colorant artificial utilizat (1771), și anume acidul picric.



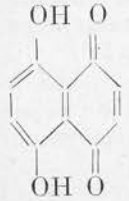
trinitrobenzen
(galben-pai)



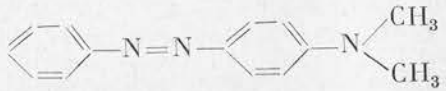
acid picric
(galben intens)

Acesta vopsește lîna și mătasea, pielea și hîrtia în nuanțe intense de galben.

Același fenomen va avea loc în celelalte cazuri prin introducerea unor grupări auxocrome,



naftazarina
(roșu brun)



dimetilaminoazobenzen
(portocaliu intens)

iar substanțele rezultate au bună afinitate pentru diferite materiale, comunicîndu-le culoarea lor proprie. Ele sînt deci coloranți.

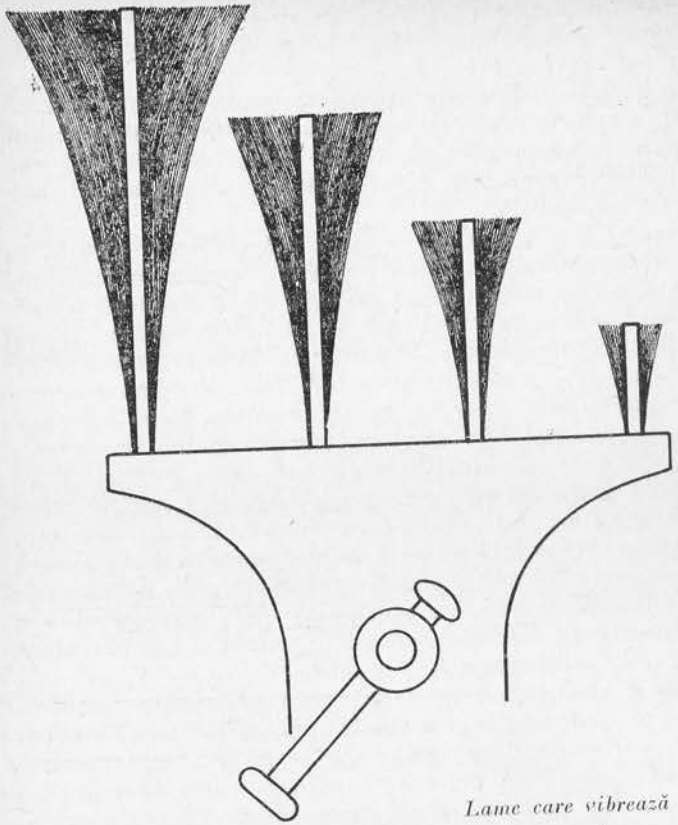
În fine, în unele cazuri, cînd se cere un colorant ușor solubil în apă, în molecula acestuia se introduc așa-numitele grupări solubilizante de tipul $-SO_3H$ (sulfonică) sau $-COOH$ (carboxilică) a căror acțiune asupra culorii este practic neglijabilă.

Deși veche, teoria lui Witt este și astăzi utilizată, ca urmare a serviciilor pe care le-a adus chimiei coloranților. Firește, cu timpul ea a fost îmbogățită cu noi aspecte care au făcut-o mai cuprinzătoare și au modernizat-o.

Din punctul de vedere al teoriei electronice, care a întregit pe un plan modern teoria lui Witt, problema relației structură-culoare-colorant poate fi acum ușor înțeleasă.

Orice substanță avînd în molecula sa un număr oarecare de electroni π (proveniți din diferite duble legături), este capabilă să devină un sistem receptiv pentru energia luminoasă specifică radiațiilor din spectrul vizibil. Dacă substanța nu este dotată în mod natural cu un număr suficient de electroni π, ei pot fi introduși artificial prin intermediul cromoforilor. Înmulțirea acestora și deci a electronilor π diminuează rigiditatea moleculei inițiale și o aduce, dacă vreți, „de la întuneric la lumină".

Teoria electronică ne-a dat, într-o formă științifică, sensul în care trebuie să acționăm pentru a obține coloranți buni și frumoși. Imaginați-vă o serie de lame metalice absolut identice ca secțiune și material, însă diferite prin lungimea lor. Să fixăm aceste lame simultan într-o menghină și să le facem să oscileze de o parte și de alta a punctului fix. Vom constata cu surprindere că efortul (energia) pe care trebuie să-l depunem pentru mișcarea lor este invers proporțional cu lungimea. Cea mai mică lamă va pretinde cea mai mare energie și invers. Dacă micșorăm foarte mult una din lame, ea practic nu mai poate vibra decît foarte, foarte greu; de asemenea, dacă lungim una dintre ele peste o anumită limită, lama se încovoaie sub propria ei greutate și fenomenul este altul decît mișcarea de vibrație. Dacă aplicăm tuturor lamelor simultan aceeași energie, ele nu vor vibra la unison, cu o frecvență identică pentru toate,



Lame care vibrează

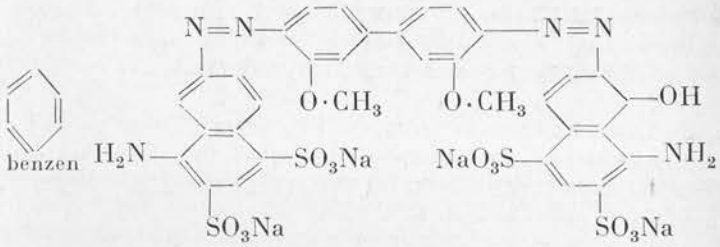
ci în mod specific (selectiv), în raport cu lungimea lor[1]. Dacă facem lamele din materiale diferite și de secțiuni variabile, selectivitatea mișcării lor la aplicarea aceleiași energii va fi și mai mare.

Într-un mod asemănător stau lucrurile și cu moleculele substanțelor; ele sînt de mărimi diferite și de forme diverse. Cînd asupra lor acționează o anumită energie, cea a

[1] Fenomenul se poate foarte ușor verifica cu ajutorul unei muzicuțe de gură, ale cărei lame vibrante au diferite lungimi și vibrează selectiv.

radiației incidente, ele vibrează selectiv: cele mici foarte puțin sau chiar de loc, cele mai mari normal. Prin introducerea diverșilor cromofori noi mărim, în general, dimensiunile moleculei și, dacă ne putem exprima așa, modificăm materialul, făcîndu-l mai „elastic", mai „vibrant".

Sub aspectul structurii, între benzen și colorantul denumit *albastru strălucitor 6 B*, este o diferență enormă:



albastru strălucitor 6 B

Structura acestuia a fost realizată pe baza teoriei lui Witt și înțeleasă pe baza teoriei electronice.

Privind aceste două structuri, vom înțelege ușor de ce benzenul este incolor, iar celălalt compus — albastru; primul nu are decît 6 electroni π ,iar secundul nu mai puțin de...36. Dar cea mai mare parte dintre aceștia sînt aduși tot de benzen. Acesta este de altfel motivul pentru care baza de materii prime la fabricarea coloranților o constituie hidrocarburile aromatice în frunte cu benzenul.

Se înțelege că toate elementele structurale ale acestui edificiu chimic trebuie asamblate în modul cel mai exact posibil și deci după metode foarte precise. Aceasta este munca chimistului, care acum știe ce vrea să realizeze. A fost însă o vreme cînd, deși lucra pentru descifrarea tainelor luminii, bîjbîia totuși în întuneric. El a trebuit să găsească drumul care să-l ducă precis la țintă. L-a găsit, dar cercetînd natura și imitînd-o: această cale se numește sinteza organică.

Putem acum, în încheierea acestui capitol, să formulăm o definiţie a noţiunii de colorant, care ar trebui să sune cam în felul următor:

„Numim colorant[1] o substanţă cu schelet de hidrocarbură aromatică conţinînd în molecula sa grupări cromofore, datorită cărora se produce o aglomerare de electroni π, suficient de mare pentru a provoca o absorbţie selectivă în spectrul vizibil, alături de grupări auxocrome menite să conserve sistemul oscilant realizat de electronii π şi să-i înlesnească fixarea permanentă pe un suport oarecare.

Dacă toate cuvintele acestei definiţii sînt înţelese, atunci strădania noastră nu a fost zadarnică...

---

[1] Se înţelege că această definiţie se referă numai la coloranţii organiei (de sinteză sau naturali), nu şi la pigmenţii minerali despre care s-a discutat într-un capitol anterior.

IV

INDUSTRIA RIDICĂ PROBLEME

CÎND ŞI DE CE AU APĂRUT COLORANŢII SINTETICI

Apariţia coloranţilor sintetici, pe la mijlocul secolului al XIX-lea, a avut, ca orice altă „minune" a ştiinţei, cauze bine definite. Ea a fost rezultatul confruntării unei cerinţe tot mai greu de satisfăcut cu apariţia unui deşeu a cărui creştere cantitativă devenea alarmantă.

Industria textilă în plin avînt cerea tot mai mulţi coloranţi, iar industria metalurgică, amplificată la dimensiuni nemaivăzute pînă atunci, suferea de o acută lipsă de combustibil. Trebuia făcut ceva! Dar cum şi de cine? Soluţia avea s-o dea chimia, dar numai cu preţul a nenumărate eforturi şi strădanii.

Începuturile situaţiei la care ne-am referit trebuie căutate în apariţia maşinismului. În 1777 James Watt dădea lumii cea dintîi maşină cu abur de folos practic. Pentru a construi astfel de maşini, fierul se dovedi în curînd a fi prea puţin rezistent; oţelul îi luă locul. Acesta însă nu mai putea fi fabricat cu ajutorul cărbunelui brut. Aici cocsul metalurgic, obţinut prin distilarea uscată a cărbunilor, este incomparabil mai bun decît cărbunele brut.

Dar la această distilare, perfecţionată la începutul secolului trecut, mai apar şi alte produse: gaze, ape amoniacale şi gudron. Gazele vor servi în curînd la iluminat sub denumirea de gaz aerian, iar apele amoniacale vor deveni îngrăşăminte agricole. Dar gudronul? Pe cît de respingător ca aspect şi miros, pe atît de supărător prin cantităţile tot mai mari în care apare şi cu care nu ştie nimeni ce să facă, deşi...

Pentru 1 kg de oţel era nevoie de circa 9 kg de cocs. Acestea erau obţinute din 14 kg de cărbune brut, dar care

furniza și aproape 1 kg de gudron. Deci pentru fiecare tonă de oțel preparat ne împovărăm cu aproape tot atîta gudron inutilizabil. O adevărată calamitate!

Dar omul a învățat de mult să prețuiască toate bunurile sale. În gudron, chimiștii au căutat și au descoperit adevărate comori. Lumea minunată a culorilor sintetice, mii de medicamente, parfumuri, explozivi, rășini sintetice, toate au fost găsite în gudron, printr-o muncă tenace și de lungă durată. Dintr-un produs supărător gudronul a devenit principala materie primă a industriei chimice organice.

Dezvoltarea mașinismului nu a cauzat numai apariția gudronului, ci a avut un rezultat infinit mai valoros: mărirea producției și a productivității muncii. Una din industriile care au simțit încă de la început aceste binefaceri a fost cea textilă. O dată cu inventarea războiului mecanic de țesut, cu a cărui productivitate nu mai putea concura nici un țesător manual, bumbacul, pînă atunci doar o curiozitate și un lux, a devenit rapid o „mare putere mondială" capabilă să dezlănțuie crize și chiar conflicte. În 1790 producția mondială de bumbac se ridica la 500 t anual; după aproape un secol, în 1880, ea ajunsese la 800 000 t pe an.

Milioanele de metri pătrați de țesături de bumbac realizate de mașini trebuiau înălbite; această acută nevoie a creat marea industrie anorganică a clorosodicelor. Soda calcinată și caustică, împreună cu clorul, au fost primii agenți chimici auxiliari ai industriei textile. Din aceste țesături, cel mult un sfert erau utilizate ca atare, adică albe; restul trebuiau colorate. Dezechilibrul dintre nevoi și posibilități a mărit foarte mult prețul coloranților naturali. În plus, gama coloristică era destul de săracă: indigoul producea tentele de albastru, iar alizarina pe cele de roșu sau violet.

Fierul și bumbacul sînt părinții prezumptivi ai coloranților; nevoile unuia și-au găsit împlinirea în deșeurile celuilalt. Gudronul de cărbune, ascultînd de „bagheta magică" a chimistului, a scos tînăra industrie textilă din impasul în care ajunsese. Cine a înfăptuit această minune și prin ce mijloace? Cînd și cum au apărut în lume feeriile cromatice artificiale? Istoria științei a consemnat toate

aceste date în manuscrise și publicații; din ele răzbat pînă la noi jertfele și renunțările, îndîrjirea și frămîntările tuturor „soldaților" care au cîștigat această bătălie.

ÎNCEPUTURI GRELE DAR PROMIȚĂTOARE

Istoria coloranților sintetici numără printre eroii săi mulți savanți cu nume consacrate, dar și mulți pionieri cunoscuți prea puțin, dacă nu chiar de loc. Munca acestora, migăloasă și închinată adevărului, a fost de multe ori ignorată și chiar disprețuită de contemporani. Observațiile și descoperirile lor, adunate cu grijă, înlănțuite logic și sistematizate metodic, au alcătuit temelia pe care, mai tîrziu, s-a clădit o vastă industrie.

Dar mai bine să pătrundem într-o bibliotecă de chimie, căci aici se află marea carte a științei. La începuturile sale, chimia s-a mulțumit cu cîteva publicații periodice de specialitate: „Analele de chimie și de fizică" din Franța, „Analele lui Liebig" și „Analele lui Poggendorff" din Germania etc.[1]

Să scoatem din rafturile prăfuite cîteva numere și să le cercetăm mai îndeaproape. Ele conțin, sub forma comunicărilor, rezultatele și interpretarea observațiilor sau experiențelor făcute de diverși cercetători preocupați de studiul fenomenelor chimice. Ele ne transmit gînduri și fapte ale unor oameni necunoscuți la chip, dar pe care îi prețuim pentru munca lor.

Dacă ne-a căzut în mînă numărul 8 din 1826 al „Analelor lui Poggendorff" să-l deschidem la pagina 397. Vom găsi aici prima comunicare cu privire la unele transformări chimice ale indigoului natural, semnată de un oarecare Otto Unverdorben. Acesta era un fermier cu îndeletniciri de farmacist și cu pasiuni de chimist. El se retrăsese cu ani în urmă la ferma sa de la Dahme, un sat lîngă Postdam, pentru a se dedica mai bine studiului naturii. Dintre diversele fenomene cu care făcuse cunoștință, cel mai inexplicabil pentru el era vopsirea stofelor. Care este cauza pentru care indigoul natural, de pildă, se poate prinde așa de bine de diverse

[1] Astăzi numărul publicațiilor periodice de chimie depășește în lumea întreagă cifra de 4 500.

țesături? Dacă am ști ce este indigoul și care este compoziția sa, cugeta Unverdorben, am putea poate să ne explicăm și de ce vopsește așa de bine. Aceasta s-ar putea afla pe calea analizei, dar cum s-o faci? Puținele sale cunoștințe de chimie le datora unei cărți intitulate *Introducere în chimie*, scrisă în 1822 de F.F. Runge, profesor de chimie la Breslau. Aici însă nu găsea nimic despre analiza indigoului, lucru firesc, căci nimeni nu se ocupase de așa ceva pînă atunci.

De aceea el procedă mai mult empiric, dacă nu chiar fantezist.

Puse indigo natural într-o retortă și începu să încălzească încet. Rămase însă foarte uimit cînd văzu în vasul de culegere o substanță cu totul străină, ca aspect, de cea de la care plecase. Indigoul era un corp solid, albastru închis cu reflexe arămii, iar produsul de distilare era un lichid uleios, limpede, slab gălbui. Ce anume putea fi? Cea mai la îndemînă cale de a analiza mai departe era cercetarea comportării față de acizi și baze. Trată lichidul obținut cu acid sulfuric și... se minună singur de frumusețea fenomenului: lichidul se transformase brusc în niște cristale aciculare limpezi ca apa, de parcă înghețase. Înțelese că era vorba de o substanță nouă, pe care o botează *cristalin*. Încercă să-i stabilească compoziția, dar nu izbuti decît calitativ: cristalinul nu conținea decît carbon, hidrogen și azot. Dar în ce proporții? Unverdorben nu avea, în laboratorul său improvizat, nici un aparat de combustie ca acelea introduse de curînd în practică de către Gay-Lussac sau Berzelius. Din această cauză, compoziția exactă a cristalinului, ca și formula sa brută, rămînea mai departe o taină pentru Unverdorben. Descoperirea cristalinului a rămas singura sa lucrare de chimie, căci numele său nu a mai apărut niciodată în vreo publicație chimică.

Un fapt divers? Nu, din contră, un făgaș nou, o rază de lumină, un firicel firav ce va deveni mai tîrziu un torent puternic și binefăcător. Dar pînă atunci va trebui să mai adune mulți afluenți care să-i dea vigoare.

Înființat în 1772 ca societate bancară, „Comerțul Maritim" finanța multe întreprinderi industriale germane. Printre acestea se număra și o fabrică chimică din Oranienburg lîngă Berlin. Aici se prelucrau diverse materii

prime, printre care și produsele unei uzine de gaz aerian din apropiere. Din ele fabrica scotea amoniacul, iar gudronul era depozitat în curte; cu timpul, acest depozit se transformase într-o mulțime de băltoace, care amenințau să înghită toată fabrica. Conducerea fabricii, sîcîită permanent de administrația „Comerțului Maritim" cu invariabilul „mai mult profit", angajase prin 1832 un chimist a cărui principală sarcină era să caute, prin orice mijloace, noi posibilități de utilizare a diferitelor materii prime sau deșeuri ale fabricii.

Numele chimistului era Ferdinand Friedlieb Runge (1794—1867). El studiase chimia la Berlin și în 1820 fusese numit profesor la Breslau. Cariera didactică îl plictisise însă, căci marea lui pasiune era cercetarea experimentală. De aceea, cînd se ivi prilejul, părăsi catedra pentru a se dedica muncii în laborator. Aici cercetă uleiul de palmier și sfecla de zahăr; acum îl preocupau încercările de a obține un „guano german" care să-l înlocuiască pe cel adus din Peru sau Chile.

Într-o bună zi îi veni ideea să studieze gudronul de cărbune, principalul deșeu al fabricii. Obținuse la început un lac de gudron pentru impregnat lemnul și aceasta mărise cîștigurile întreprinderii, dar în sinea sa încă nu era mulțumit.

Așa cum se prezenta, gudronul era alcătuit din mai multe substanțe, care fie că erau strîns legate între ele, formînd o combinație complicată, fie că nu erau de loc legate, formînd doar un amestec. Runge trebuia să țină seama de ambele ipoteze, urmărindu-le separat.

Cel mai simplu mijloc de a izola componenții amestecului i se păru dizolvarea. Trată o probă de gudron cu apă, alta cu spirt, alta cu eter; agită energic, încălzi cu grijă. De fiecare dată gudronul rămînea separat de solvent, fără să cedeze nimic din bogăția sa. Runge atacă gudronul cu metode mai energice; îl puse într-o retortă și îl distilă. Acum privea gudronul îndărătnic clocotind, spumegînd, făcînd băsici și bolborosind înfundat. Aburii se îngrămădeau în gîtul retortei, iar în recipientul de culegere se adunau picături mari. Primul rezultat fu un lichid ușor și uleios, iar în retortă rămase o substanță neagră și tare ca piatra.

Lichidul acesta uleios constituia acum noua preocupare a lui Runge. Il tratã pe rînd cu diverşi reactivi, iscodind comportarea lui. Îl amestecă cu lapte de var, încălzi uşor şi obţinu o soluţie clară. În ea picură acid clorhidric şi constată că din masa lichidului se desfac picături clare şi siropoase. Runge le izolă şi cercetă separat însuşirile lor. Descoperise un acid; dar ce să caute un acid în cărbune? Cuvîntul latin pentru cărbune este *carbo*. Runge numi acidul său *acid carbolic*.

Cercetînd mai departe, Runge încălzi într-un recipient calciu carbolic; apa se evaporă şi substanţa din vas deveni din ce în ce mai densă, pînă se uscă de tot. Pereţii recipientului erau acoperiţi cu cristale incolore. Continuă încălzirea. Substanţa se făcu rînd pe rînd roză, roşie purpurie şi, în sfîrşit, de un carmin strălucitor. Pînă atunci, Runge nu încercase încă asemenea emoţii. O culoare în gudron! îi era parcă teamă să creadă aşa ceva.

Cu puteri sporite căută mai departe în gudronul de cărbune. Ce? nici el nu ştia prea bine! Ştia că bîjbîie în întuneric ca un căutător de aur, ca un Columb; avea însă credinţă în ţelul lui.

Pînă acum atacase uleiul uşor mai ales cu lapte de var; acum încercă cu acid sulfuric diluat. Adăugă leşie de potasiu şi distilă iar. Rezultatul fu un alt lichid uleios, dar cu aspectul laptelui, pe care îl denumi *leucol* din cauza culorii sale albe.

Cînd într-o seară tratã leucolul cu hipoclorit de calciu, îşi pierdu răsuflarea: în eprubetă se afla o culoare albastră închisă, minunată. În limba greacă *kianos* înseamnă albastru. Runge schimbă denumirea leucolului, botezîndu-l *cianol*.

Acum înţelegea limpede că în gudron există o mulţime de posibilităţi; şi că, dacă tot ce a făcut el în laborator s-ar face la dimensiuni industriale şi s-ar extrage din gudron chiar numai cele două culori... Îşi puse gîndurile în ordine, îşi sistematiză metodic tot materialul experimental şi făcu un raport amănunţit cu privire la culorile din gudronul de cărbune. Îl înaintă direcţiei. După cîteva zile, secretarul general al „Comerţului Maritim" îl chema pentru unele explicaţii.

— Ceea ce propui dumneata aici, îi spuse acesta, este o absurditate, ca să nu spun o inepţie! Crezi că ar mai cumpăra cineva vreo stofă dacă ar fi vopsită cu culori de gudron?

— Dar acestea ar fi mult mai ieftine, se împotrivi Runge.

— Ieftin! iată ceea ce vreau să-ţi iasă din cap, domnule Runge. Ieftin înseamnă pagubă, ruină, faliment; acţionarii îşi vor retrage banii şi fabrica va lăsa muritori de foame aproape o mie de oameni şi cei mai mulţi cu familii grele. Iată dar ce înseamnă gudronul dumitale şi culorile lui. Societatea şi acţionarii au fost mulţumiţi de cerneala fabricată după reţeta dumitale şi de succesul de care s-a bucurat. Lasă prostiile şi ocupă-te cu lucruri serioase; nu-ţi îngreuna situaţia cu fleacuri.

Runge se hotărî să-şi publice descoperirea, dăruind-o astfel tuturor celor care se puteau interesa de ea. Sub forma a trei articole intitulate *Despre unele produse ale distilării gudronului*, el îşi trimise rezultatele muncii sale, desfăşurată timp de aproape doi ani, bunului său prieten Poggendorff. Acesta se grăbi să le publice în „Analele" pe care le conducea şi ele pot fi şi azi citite în volumul 31 (pp. 65 şi 315) şi în volumul 32 (p. 308) tipărite în anul 1834.

Multă vreme a aşteptat Runge un răspuns sau chiar o întrebare despre comunicările sale. Scrisese, de altfel, în termeni foarte aleşi, şi la Giessen, marelui Liebig. Zilnic aştepta nerăbdător poşta, dar după un timp se resemnase şi nu mai aştepta nimic. Va auzi vreodată lumea de Runge?... Tîrziu, dar totuşi va auzi. Abia în amurgul vieţii, a înţeles şi el ce descoperise în gudronul de cărbune; în 1863 i se înmîna medalia de aur a marii „Expoziţii industriale internaţionale" de la Londra. Se împlineau atunci 30 de ani de cînd descoperise cianolul. Medalia i-o aducea un trimis al lui A. W. Hofmann.

În 1840, volumul VII al „Buletinului Academiei de Ştiinţe" din Petersburg publica, la pagina 12, o nouă lucrare despre indigo. Ea aparţinea academicianului J.F. Fritsche (1808 — 1871). Acesta se ocupase cu diverse reacţii ale compuşilor organici, realizînd multe descoperiri însemnate, dar care nu au fost niciodată legate printr-o idee generală, printr-un fir conducător central. Ajunsese şi la indigo şi îl supusese distilării în prezenţa alcaliilor tari. Drept rezultat obţinuse un lichid limpede, incolor şi

cu miros specific. Cercetarea lui analitică dovedi că conține carbon, hidrogen și azot. Prin combustie, Fritsche stabili compoziția procentuală a noii substanțe: 77,92% carbon, 7,25% hidrogen și 14,83% azot. Cu aceste date putea calcula formula moleculară a substanței; ea se dovedi a fi $C_{12}H_{14}N_2$.

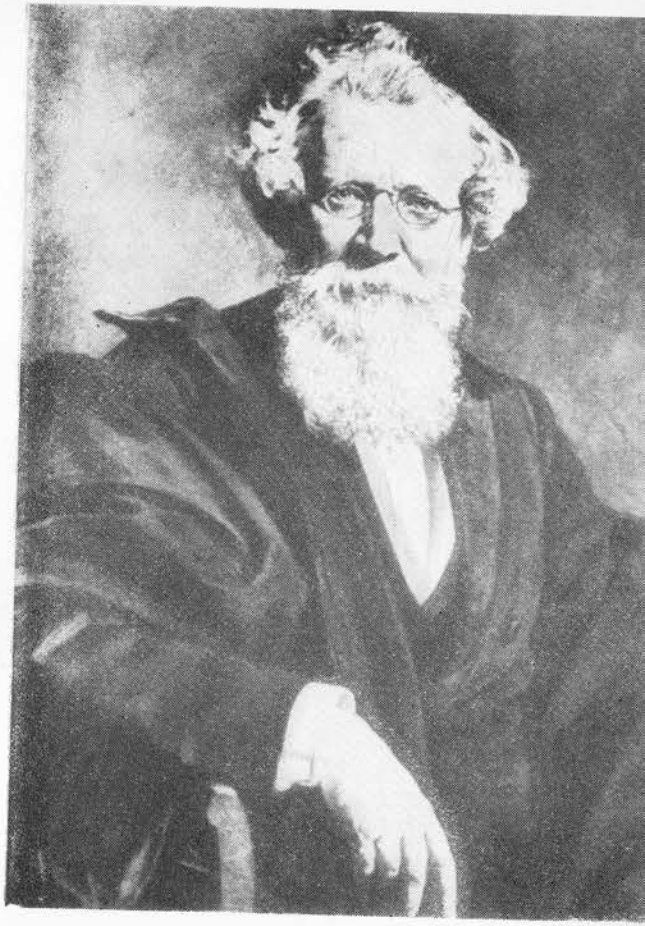
Tot în 1840, Fritsche publică încă două lucrări despre distilarea alcalină a indigoului. Una apărea în „Analele lui Liebig" în volumul 36 la pagina 84, iar cealaltă în „Jurnalul de chimie practică", ce se tipărea la Leipzig sub îngrijirea profesorului O.L. Erdmann, la pagina 453 a volumului 20 din anul 1840. Ambele lucrări descriau modul de obținere și studiul proprietăților acestei substanțe. Substanța avea caracter bazic și forma cu acizii minerali săruri cristalizate solubile în apă. Fritzsche botează această substanță după originea ei; portughezii și spaniolii numeau indigoul cu un nume de împrumut — *anil*. Substanța fu numită, așadar, *anilin*, și acest nume a rămas neschimbat pînă în ziua de azi.

Dacă aveți în mînă articolul lui Fritsche, publicat în „Jurnalul de chimie practică" (pe care îl puteți găsi în unele biblioteci de la noi din țară), întoarceți și ultima sa pagină; pe verso veți găsi o scurtă notă semnată chiar de editorul jurnalului. Ea semnala, pentru prima dată, paralelismul dintre proprietățile anilinei lui Fritsche și ale cristalinului descoperit cu 14 ani în urmă de Unverdorben tot în indigo, dar pe o altă cale. O simplă constatare, dar care peste puțini ani va lămuri multe taine.

Nikolae Nikolaevici Zinin (1812—1880) abia împlinise 30 de ani cînd își publica lucrările ce aveau să-i înscrie numele cu litere de aur în istoria chimiei. După ce studie fizica și matematica la Universitatea din Kazan, i se încredință predarea unui curs de mecanică analitică. Este foarte curios să aflăm, din documente oficiale, că din 1835 a devenit profesor de chimie fără să fi avut studii în această disciplină. Chimia îl pasiona însă în așa măsură că peste un an își trecea, cu mare succes, teza de magister, cu un subiect teoretic din chimie: *Despre fenomenele afinității chimice și despre superioritatea teoriei lui Berzelius privitoare la proporțiile chimice constante față de statica chimică a lui Berthollet.*

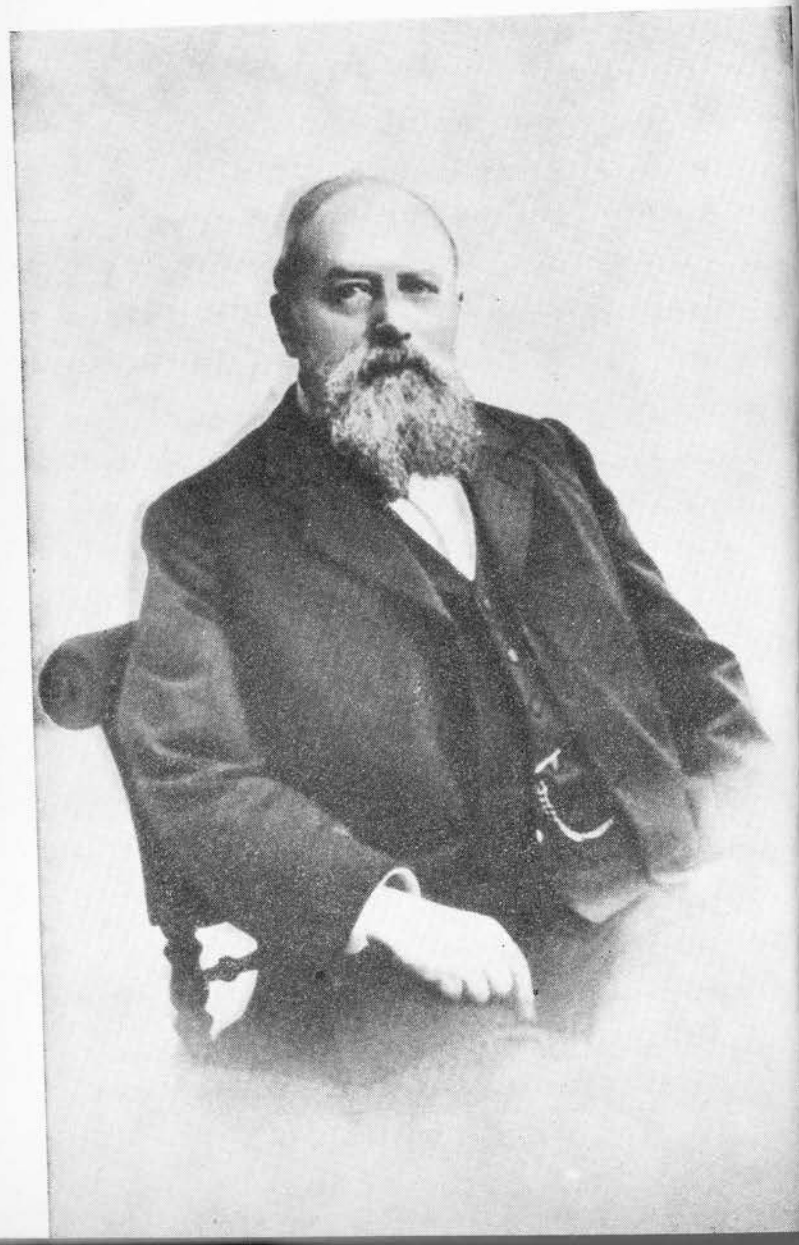
Theophrastus Bombastus von Hohenheim (Paracelsus).

Nicolae Nicolaevici Zinin.



August Wilhelm Hofmann

Karl Graebe.



După o călătorie de studii în străinătate, în care vizitase și lucrase în laboratoarele marilor chimiști ai vremii, Zinin se întoarse în Rusia, unde fu numit profesor titular de tehnologie chimică la Universitatea din Kazan. Începea adevărata activitate științifică a tînărului savant.

La Giessen, în laboratorul lui Liebig, Zinin cercetase unele reacții ale uleiului de migdale amare (aldehida benzoică); ca aspect și ca miros această substanță seamănă destul de mult cu esența de Mirban (nitrobenzenul). Zinin începu să studieze natura acestei asemănări. Curînd își dădu seama că, din punct de vedere chimic, cele două substanțe erau profund deosebite; mai mult decît atît, — el descoperi un lucru nou.

Dacă tratà nitrobenzenul cu sulfură de amoniu, obținea o substanță cu totul nouă. Proprietățile ei indicau un pronunțat caracter bazic. O bază organică? Zinin o numi *benzidam*. Analiza cantitativă a substanței arăta că benzidamul conține 77,41 % carbon, 7,36% hidrogen și 15,23% azot. Formula sa moleculară era $C_{12}H_{14}N_2$.

În cazul în care în loc de nitrobenzen pleca de la nitronaftalină, obținea de asemenea o bază organică — *naftalidam*.

Zinin își publică lucrările în 1842 în volumul X al „Buletinului Academiei de Științe din Petersburg" și în volumul XXVII al „Jurnalului de chimie practică" la pagina 140.

În același an (1842) J.F. Fritsche publica tot în „Jurnalul de chimie practică", la pagina 157, un scurt articol în care făcea, cu surprindere, constatarea că anilina descoperită de el în indigo este identică cu benzidamul lui Zinin. Surprindere? Da! Căci ce are comun indigoul cu nitrobenzenul? Și totuși...

Mai tîrziu, reacția lui Zinin se dovedi generală pentru toți nitroderivații hidrocarburilor aromatice. Importanța sa constă în faptul că permite obținerea industrială și la un preț scăzut a celui mai valoros grup de substanțe necesare fabricării coloranților: aminele aromatice. Cu gudronul lui Runge ca materie primă și cu reacția lui Zinin ca proces chimic se vor pune definitiv bazele industriei de coloranți sintetici.

Dar pînă atunci mai erau multe de făcut; toate aceste căi atît de deosebite la prima vedere aveau probabil ceva comun în ele. Totul trebuie deci temeinic verificat, sistematizat și înțeles.

TOTUL TREBUIE VERIFICAT

Laboratorul de la Giessen, ca și marele amfiteatru, deveniră în scurt timp cu totul neîncăpătoare; tineri din diferite colțuri ale lumii veneau aici să-și însușească fundamentele, metodele și disciplina unei tinere și miraculoase științe. Printre aceștia se număra și Charley Mansfield, fiul unuia din coproprietarii societății engleze „Bengal Indigo Corporation". El venise de la Londra să învețe chimia la Liebig fiindcă, la vremea respectivă, Angliei îi lipseau școlile superioare de chimie. La pensiunea la care se instalase făcuse cunoștință cu un tînăr german care studia filozofia. Numele acestuia era August Wilhelm Hofmann (1818—1892). În scurtă vreme deveniră buni prieteni, împărtășindu-și reciproc gîndurile și preocupările.

Fire ușor visătoare, Hofmann, deși își dădea seama că pe tărîmul filozofiei nu avea nici o chemare, se complăcea totuși într-o dulce lîncezeală, pînă cînd a apărut Charley Mansfield cu rîsul său sănătos.

Acesta își convinse prietenul să-l însoțească într-o zi în marele amfiteatru în care își ținea cursul Liebig. Sala era plină pînă la refuz, iar cei întîrziați abia dacă mai aveau loc să stea în picioare.

Un tropăit vehement izbucni deodată în marea sală. La catedră apăruse silueta subțire a profesorului. Era un vechi obicei academic și un drept studențesc să se „aplaude" astfel sau, dimpotrivă, prin frecarea tălpilor de podea, să se exprime nemulțumirea și dezaprobarea, iar studenții lui Liebig își exercitau din plin acest drept.

Hofmann rămase profund impresionat de figura profesorului. Deasupra unei priviri pline de foc și de curiozitate se ridica o frunte înaltă și bombată, continuată cu un păr des. Buzele subțiri dovedeau energie. În colțul lor sălășluia permanent un zîmbet, care putea să însemne bunăvoință, dar și scepticism, ironie sau, uneori, dispreț.

— Domnilor! răsună în sală vocea puternică și limpede a lui Liebig. Lucrez de mult la descoperirea structurii combinațiilor organice. Nu știu dacă voi trăi atîta ca s-o pot descoperi. Dumneavoastră sînteți tineri și aveți datoria să colaborați la această operă. Se prea poate ca fericitul care va găsi soluția să se afle aici în sală. Poate să fie nevoie însă de munca mai multor generații...

În clipa aceea, împotriva dorințelor părintești, Hofmann își hotărî singur soarta: trebuia cu orice preț să se facă chimist. Simțea acum o pasiune, necunoscută încă, ce-i da impresia că-l va duce pe culmi amețitoare; trăia sentimentul adevăratei sale chemări. Și nu se înșela...

A doua zi se înscrise oficial la cursurile de chimie, devenind cel mai sîrguincios student din tot institutul. În 1841, plin de siguranță și mîndru de alegerea făcută, își trecea doctoratul, sub conducerea directă a lui Liebig. Luă „venia legendi"[1] și putea fi docent în chimie oricînd voia.

Profesorul îi oferi un loc în laboratorul său, o dată cu libertatea de a face cercetările pe care le dorea. Gîndurile sale se îndreptau spre o lucrare întîlnită cu cîțiva ani în urmă într-unul din numerele „Analelor lui Poggendorff".

Mansfield descoperise revista în biblioteca laboratorului și îi vorbise lui Hofmann despre ea. Acesta găsise grandioasă ideea lui Runge de a extrage culori din gudron. Dar nu avusese timp să se ocupe de ea; acum însă avea de toate, și timp și condiții și mai ales nerăbdare.

După ce comunică intenția sa șefului, care i-o aprobă vădit mulțumit, se așternu pe lucru. Își procură mai întîi o cantitate îndestulătoare de gudron. Urmînd îndeaproape indicațiile lui Runge, ajunse după o muncă migăloasă și dificilă la cianol. Dar își dădu foarte repede seama că trebuie să prelucreze sute de kilograme de gudron pentru a extrage cantitatea destul de modestă de cianol de care avea nevoie pentru viitoarele sale cercetări.

Metoda lui Runge, deși foarte conștiincioasă era din capul locului atît de greoaie, cerînd foarte multe distilări, redistilări, saturări, eliminări, spălări, filtrări, extracții, încît Hofmann își dădu seama că trebuie să elaboreze el o altă metodă.

[1] Mențiune academică cu sens de calificare a aptitudinilor persoanei în cauză.

Dacă cianolul este o bază, își făcu Hofmann socoteala, el se poate combina cu un acid, izolîndu-se astfel de gudron. De aceea tratã o cantitate mai mare de gudron cu acid clorhidric concentrat și puse să se agite amestecul timp de douăsprezece ore. Rezultatul confirmă presupunerile făcute: alături de gudronul nedizolvat apăruse o soluție coloratã care nu putea conține decît baze clorhidrice.

Dintr-o astfel de soluție, gîndi tînărul cercetător, s-ar putea elibera bazele căutate, prin tratare cu leșii tari. Făcu întocmai. Separă soluția coloratã și o introduse într-un aparat mare de distilare. Aici o tratã cu lapte de var. Chiar din prima clipă, amestecul începu să se încălzească; din retorta încă deschisă ieșeau nori de aburi. Amețit, Hofmann prinse capacul de aramă și, în zgomotul infernal al aburilor, astupă gura retortei. Încinse apoi sub ea un foc puternic. Din aparatul de distilat începură să cadă picături mari, uleioase, limpezi. Erau primele roade ale unei munci stăruitoare.

Obținu două kilograme de cianol, cam de două ori mai mult decît se așteptase. Făcuse într-o singură zi treaba pentru care lui Runge îi trebuise multe luni istovitoare. Acest prim succes îi dădu puteri sporite. Cercetarea riguroasă și amănunțită a acestei baze din gudron putea începe.

Prima sa grijă fu să stabilească compoziția cianolului. Runge nu o indicase, căci probabil nu avusese aparatura necesară analizei. La analiză cianolul lui Runge arătă că este alcătuit din carbon, hidrogen și azot. Stabili procentul fiecărui element și găsi 77,3% carbon, 7,6% hidrogen și 15,1% azot; calculă formula moleculară și găsi $C_{12}H_{14}N_2$. Privind-o, rămase nedumerit. Cunoștea această formulă! o mai întîlnise, dar nu știa unde, o mai stabilise odată, dar nu își amintea cînd și cu ce prilej.

Căută în însemnările sale personale; acestea erau trecute în fișe separate, așezate în ordine cronologică pentru a putea fi mai ușor de urmărit. După puțină căutare se opri asupra unei fișe pe care el însuși notase cu un an în urmă: „N.N. Zinin, 1842, Petersburg — Kazan, nitrobenzen + sulfură de amoniu ⟶ benzidam; $C_{12}H_{14}N_2$; substanță cu caracter bazic". Fișa mai specifica și faptul că metoda fusese verificată la Giessen și indica și rezultatele analizei făcute atunci, chiar de Hofmann. Da! era aceeași formulă.

Pe un colț al fișei era notat în grabă un nume și două date: J. Fritsche 1842, 1840. Căutarea noilor fișe deveni mai febrilă. Găsi repede fișa din 1842 unde Fritsche vorbea de asemănarea benzidamului cu anilina sa. Dar ce era anilina? Fișa din 1840 îl lămuri: prin distilarea cu alcalii a indigoului se obținuse o bază uleioasă. Analiza făcută de Fritsche conducea la aceeași formulă moleculară $C_{12}H_{14}N_2$. Metoda nu fusese verificată la Giessen și fișa nu mai specifica nimic.

Dar despre o bază din indigo parcă mai vorbise cineva! Găsi chiar alături de ultima fișă o alta purtînd numele lui O.L. Erdman — 1840: vorbea de asemănarea dintre anilina lui Fritzsche și cristalinul lui Unverdorben. În raftul cu reviste găsi repede numărul 8 al „Analelor lui Poggendorff" din 1826 și articolul lui Unverdorben.

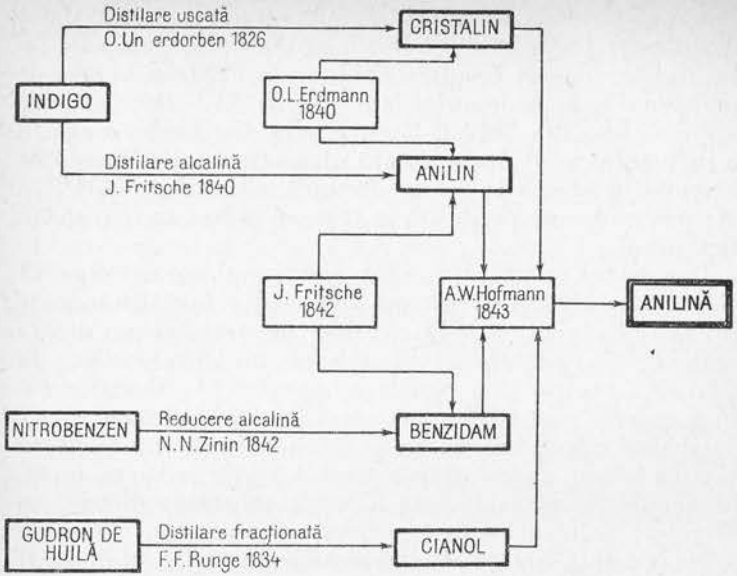
Gînduri contradictorii îl stăpîneau pe Hofmann. Ce putea să aibă comun gudronul de cărbune cu indigoul și cu nitrobenzenul? Se găsea în fața a patru substanțe diferite ca origine, dar identice în ce privește compoziția.

Supremul judecător al tuturor presupunerilor nu putea fi decît experimentul; sentința sa avea caracter de lege, era incontestabilă. Hofmann știa că numai experimentul poate conferi unei ipoteze caracter de adevăr, după cum poate de asemenea să o condamne pentru totdeauna. Dorința fierbinte de a lămuri pînă la capăt această problemă, în care singur intrase, nu-i lăsa o clipă de liniște. Singura concluzie justă ce se putea desprinde din toate aceste fapte disparate era că... totul trebuie verificat.

Hofmann își puse gîndurile în ordine și începu din nou lucrul. Își procură o bucată de indigo și verifică atît metoda lui Fritsche cît și cea a lui Unverdorben. Analiză produsul și găsi aceeași formulă „magică": $C_{12}H_{14}N_2$.

„Cianol", „benzidam", „anilină", „cristalin" — una și aceeași substanță? Formula identică nu era o dovadă, ci mai mult un sprijin. Era necesară cercetarea amănunțită a proprietăților fizice și mai ales chimice ale acestor patru substanțe.

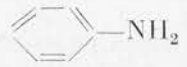
După ce le obținu din nou pe toate patru după metodele indicate de autori și în cantități suficiente, Hofmann începu să le examineze metodic. Mai întîi le caracteriză fizic prin punctele de fierbere și prin densitate. Găsi o identi-



Ce se știa în 1845 despre anilină

tate perfectă. Le tratã apoi pe rînd cu diverși solvenți: toate se comportau la fel. Le atacă cu diverși reactivi; cu acizi și cu baze, mai tari sau mai slabe, cu agenți oxidanți sau reducători. Toate reacționau la fel.

De sute de ori privise Hofmann în fața geamului cele patru eprubete și de tot atîtea ori constatase identitatea celor patru substanțe. Muncise cu pasiune un an și mai bine, dar acum știa precis că cele patru substanțe sînt de fapt una singură; ea este cea pe care noi o numim așa cum a botezat-o Fritsche: anilină și a cărei formulă[1] o scriem C_6H_7N sau mai exact



[1] Formula $C_{12}H_{14}N_2$ apărea ca dublă față de cea reală datorită modului de calcul utilizat în trecut.

Hofmann își publică lucrarea la pagina 37 din volumul 47 al „Analelor lui Liebig" tipărită în 1843.

De atunci în mintea sa pătrunse un gînd măreț. Din indigo se obține anilina; ea se obține și din gudron sau nitrobenzen; dar calea inversă, din anilină — indigo, n-ar fi posibilă? Acestui gînd însă îi vor da viață alți chimiști a căror activitate va fi, de asemenea, închinată științei și cunoașterii adevărului.

Din toate aceste strădanii va răsări, abia peste aproape două decenii, curcubeul artificial realizat de chimiști.

V

DIN ISTORIA CULORILOR SINTETICE

CHININĂ ŞI ANILINĂ

Prima jumătate a secolului trecut transformase definitiv fizionomia tehnică-ştiinţifică a societăţii. În cadrul acestor prefaceri, ştiinţa chimică urma să ocupe un loc de frunte. Pe plan economic devenea tot mai necesară găsirea unor posibilităţi largi de preparare a tot felul de substanţe şi materiale din materiile prime existente şi chimia rezolva tot mai competent această problemă. Formarea a numeroase cadre de chimişti, închegarea unui învăţămînt chimic organizat deveni în curînd o sarcină la ordinea zilei pentru toate naţiunile care voiau să meargă în pas cu progresul.

În Germania, Liebig conducea o adevărată şcoală de chimie la Giessen şi apoi la Berlin; în Rusia, A.A. Voskresenski (1809—1880) la Petersburg şi N.N. Zinin la Kazan deschideau noi orizonturi chimiei; în Franţa J.L. Gay-Lussac (1778—1850) şi J.B. Dumas (1800—1884) organizau învăţămîntul chimiei pe baze solide la Sorbona. Celelalte ţări ale Europei, care nu se interesau prea mult de noua ştiinţă se găsiră la un moment dat complet depăşite pe acest tărîm.

Anglia se ocupase de chimie în special sub aspectul ei teoretic, în cadrul general al filozofiei ştiinţei. Dar într-o bună zi ajunse la concluzia că nu mai poate continua pe aceeaşi linie decît cu preţul unor însemnate pagube. De aceea hotărî să-şi organizeze un învăţămînt chimic propriu. Hotărîrea se concretiză prin înfiinţarea lui „Royal College of Chemistry" din Londra. Dar cine să conducă un asemenea institut? Cum Anglia nu avea încă o tradiţie în cercetarea şi învăţămîntul chimic, apelă la specialiştii germani. Aşa se face că în 1845 era numit profesor titular

şi director permanent August Wilhelm Hofmann, care va păstra aceste funcţii timp de douăzeci de ani, ajutat de vechiul şi bunul său prieten Charley Mansfield.

Hofmann aduse la „Royal College" stilul de muncă de la Giessen. Avînd la dispoziţie fonduri enorme, organiză în scurtă vreme cele mai moderne laboratoare de învăţămînt şi cercetare în domeniul chimiei. În curînd, ca şi la Giessen, sălile deveniră neîncăpătoare, tineretul englez manifestînd o adevărată pasiune pentru miraculoasa ştiinţă.

Printre sutele de elevi de la „Royal College", aşa cum se întîmplă de obicei, Hofmann avea şi cîţiva favoriţi. Unul dintre ei era Wiliam Henry Perkin (1838—1907). Slab şi deşirat, împodobit cu o claie înspăimîntătoare de păr roşu şi cu o faţă puternic pistruiată, întotdeauna cu veşmintele ponosite şi în neorînduială, Perkin inspira la prima vedere mai mult milă decît atracţie. Reliefînd aspectul său general, colegii îl porecleau „Apostolul Ioan". De aceea era o mirare pentru mulţi faptul că Hofmann, altfel preţios şi pedant în toată activitatea sa, acorda o atenţie deosebită acestui tînăr.

Cu timpul el îl antrenase pe Perkin în diferite probleme de cercetare şi acum îi încredinţase studiul chininei şi eventual sinteza ei din anilină. Dar tînărul chimist nu obţinu chinină[1], ci cu totul altceva.

De cînd venise la „Royal College", Perkin ardea de dorinţa de a realiza ceva deosebit, iar prilejul nu întîrzie să se iveaască.

Într-una din zilele anului 1856, lucra ca de obicei în laboratorul destinat studenţilor; deşi în tot laboratorul era în ziua aceea o hărmălaie şi o dezordine cumplită, la masa de lucru a lui Perkin totul era aşa cum trebuie. Gura îi era amară de atîta chinină şi socotea, în sinea sa, că pierde timpul zadarnic încercînd s-o obţină prin oxidarea anilinei. Totuşi, aceasta era părerea şefului şi el nu putea hotărî singur. De aceea, fără multă tragere de inimă, mai încercă reacţia încă o dată; pentru a cîta oară poate!

Într-un amestec de anilină şi acid sulfuric el adăugă bicromat de potasiu. Încercase pînă atunci toate propor-

[1] Sinteza totală a chininei a fost realizată abia în 1944 de către R.B. Woodward şi W. von Doering, pornind de la un derivat al izochinoleinei.

țiile între cei trei componenți, încălzise mai tare sau mai încet, fiersese, răcise, făcuse într-un cuvînt toate operațiile pe care le cunoștea. De fiecare dată ajungea la un precipitat negru care numai chinină nu era. Răsfoind caietul său de laborator, Perkin constată că mai existau cîteva proporții ale amestecului, nestudiate încă. Avea pe masă tot ce îi trebuia; se hotărî asupra unei variante și amestecă componentele. Încălzi cu grijă și rezultatul fu același precipitat negru. Privindu-l mai cu luare aminte, observă, spre surprinderea lui, că în puful negru al precipitatului din eprubetă înotau și mici grăunțe de culoare violetă-purpurie. O substanță nouă? Ce anume putea fi? Rămase pe gînduri.

— Ai obținut ceva nou Ioane? îl iscodi un coleg trezindu-l din contemplare.

— Da'de unde! răspunse Perkin degajat, vărsînd cu dispreț conținutul eprubetei în chiuveta de la masă. În mintea sa încolțise însă un gînd.

Își strînse toate ustensilele, se spălă, își luă paltonul și plecă. Peste două ceasuri era din nou la masa sa de lucru, dar singur în tot laboratorul. Fără să mai scoată paltonul, se apucă de lucru. Repetă ultima sa experiență și se convinse pe deplin de existența noului compus. Pentru a-l studia avea nevoie de o cantitate mai mare de produs. Mări de aceea cît putu de mult cantitatea totală a amestecului de reacție și rezultatul fu cel așteptat. Noul compus trebuia însă separat; încercă cu diverși solvenți, încălzi, răci, filtră și după mai multe ceasuri de trudă obținu o cantitate îndestulătoare de precipitat violet-purpuriu. În apă forma o soluție de un violet strălucitor, cum nu văzuse nicăieri pînă atunci. Se făcuse seară și era tîrziu; puse tot precipitatul într-un balon, îl băgă în buzunar și plecă.

Ajuns acasă, puse pe sobă o tingire mare cu apă, iar sub ea încinse un foc zdravăn. Aici dizolvă tot precipitatul adus. Găsi prin casă o bluză de mătase albă pe care, împotriva tuturor protestelor, o confiscă; aceeași soartă avură o căciuliță albă de lînă și niște șervețele de olandă. Le spălă bine pe toate și, spre consternarea tuturor celor din casă, le aruncă în tingirea de pe sobă. Le fierse aproape un ceas. Cînd le scoase, toate erau colorate într-un violet aprins, de toată frumusețea. Le spălă cu apă, apoi cu săpun,

cu sodă, cu oțet; culoarea rezista. Spre dimineață le întinse la uscat pe o frînghie din bucătărie.

După cîteva ceasuri de somn tulburat de neliniștea izbînzii, se trezi și dădu fuga în bucătărie. La lumina zilei culoarea era parcă și mai frumoasă și mai strălucitoare.

Da, acesta era adevărul: el, Perkin, un tînăr de 18 ani, izbutise să prepare și să utilizeze un colorant din anilină.

În ziua aceea nu se mai duse la laborator, ci la... oficiul de invenții. Sub numele de *moveină*, la 18 martie 1856 se breveta fabricarea primului colorant sintetic. Curînd după aceea, în locul atelierului de prelucrat grăsimi alterate al bătrînului Perkin apăru „The Mauvein Factory — Perkin and Co.", prima fabrică de coloranți artificiali din lume.

La început prețul moveinei era tot atît de mare ca și admirația pe care o stîrnea pretutindeni (un kilogram costa aproape 1 000 de lire sterline). Astăzi, după un secol, moveina nu mai prezintă nici o importanță; ea se mai fabrică doar în Anglia ca un omagiu memoriei lui Perkin și se folosește pentru colorarea mărcilor poștale.

Astfel s-a născut primul colorant sintetic și tot astfel a început istoria acestui vast și nesecat domeniu. Ea a început empiric și întîmplător, ca și cu mii de ani în urmă, dar nu va putea ajunge departe dacă știința nu va fi în stare să și explice ceea ce face. Perkin realizase moveina, dar nu putea spune ce structură are. Sinteza organică avea abia 28 de ani cînd a dat lumii primul colorant artificial; pentru a se maturiza și pentru a putea oferi cele mai neprețuite daruri avea nevoie de o fundamentare teoretică, de o călăuză sigură. Minți luminate și pătrunzătoare au apărut la timpul potrivit și cu mijloace simple și mai mult intuitive au rezolvat probleme teoretice de a căror complexitate ne mirăm și astăzi.

Chimia organică își începea epoca sa de aur.

PRIMELE SUCCESE, PRIMELE EȘECURI

Succesul moveinei depăși toate așteptările; contrar obiceiului, societatea primea cu cel mai mare interes noua descoperire. Chiar și casa regală a Angliei salută

acest eveniment, decretînd culoarea moveinei, culoarea sa oficială. Dar şi mai mare fu interesul pe care ideia lui Perkin îl stîrni în rîndul chimiştilor.

Se întrezăreau posibilităţi ce puteau fi larg exploatate şi după cum moveina dicta moda societăţii, tot aşa anilina dădea tonul în domeniul cercetărilor. Chimişti din diverse ţări atacară anilina cu cei mai feluriţi reactivi. Rezultatele nu întîrziară să apară.

În acelaşi an în care apărea moveina, Natanson descoperea în Germania un alt colorant sintetic — fucsina, obţinut prin încălzirea la 200° a anilinei cu clorură de etilen. Doi ani mai tîrziu, în 1858, A.W. Hofmann prepara acelaşi colorant din anilină tehnică şi tetraclorură de carbon iar în 1859 francezul Verguin obţinea şi el fucsina încălzind anilină tehnică cu clorură de staniu, elaborînd astfel procedeul industrial.

Dar anilina ascundea încă nenumărate posibilităţi; tratată cu acid azotos, conduse la un nou colorant — galbenul de anilină (Mene 1861) preparat apoi la scară industrială în Franţa de Simpson şi Maule (1863). În 1862 Peter Griess descoperă reacţia de diazotare a aminelor aromatice pe baza căreia, puţin mai tîrziu, se va realiza cea mai vastă clasă de coloranţi sintetici — azocoloranţii.

Transformarea chimică a fucsinei generează noi compuşi. Topită cu anilină şi acid benzoic conduce la albastrul de anilină (Rosentiehl 1862). Tratată cu acid sulfuric conduce la violetul lui Hofmann (1863). Albastrul de anilină combinat cu acid sulfuric se transformă în albastru de apă (Nicholsohn 1862). Oxidarea energică a anilinei conduce la negrul de anilină (Lighfoot 1863). Şi aşa mai departe. Chimia organică trăia exemplul viu al valorificării practice a unei măreţe idei.

Anilina era inepuizabilă, iar *culorile de anilină* aveau o strălucire şi o vioiciune rar întîlnită la coloranţii naturali. Cererea creşcu rapid şi ca urmare apăru, peste noapte, o mulţime de fabrici mici unde se sintetizau în modul cel mai primitiv noii coloranţi. Dar graba, pripeala, empirismul şi ignoranţa şi mai ales setea de cîştig aveau să se răzbune curînd, compromiţînd întreaga operă.

Fabricaţi necorespunzător, majoritatea acestor coloranţi se dovediră în scurt timp mult mai puţin durabili decît

cei naturali, consacraţi — garanţa şi indigoul. Către 1865—1866 entuziasmul general scăzu brusc; coloranţii de sinteză căpătară un renume prost, care s-a menţinut mult timp după aceea, deşi mai tîrziu au apărut produse cu calităţi excepţionale.

Chimiştii făceau sinteză după sinteză, botezau frumos produsele, dar niciunul nu ştia să spună exact ce a obţinut şi cum trebuie condusă sinteza pentru a ajunge la un anumit compus.

În 1828 F. Wöhler (1800—1882) demonstra întregii lumi că substanţele organice se supun şi ele aceloraşi legi generale ale chimiei. Ele pot fi obţinute şi în laborator, nu numai în organismul viu, şi pentru aceasta nu e nevoie de nici o „forţă vitală". Sinteza organică se afirma ca un izvor de nesecate posibilităţi. Dar pentru a conduce la rezultate, ea trebuia să fie competent condusă. Tot ce se realizase în domeniul coloranţilor, ca şi în alte domenii, era mai mult sau mai puţin întîmplător. Eşecul primilor coloranţi se datora, între altele, diletantismului şi superficialităţii. Degeaba sintetizăm substanţe noi, dacă nu ştim ce sînt acestea şi care este alcătuirea lor intimă.

În deceniul al şaselea al secolului trecut sinteza organică îşi dibuia cu multă prudenţă cărările teoretice, iar cel care o îndruma mai competent era August Kekulé (1829—1896). Născut la Darmstadt, el studiase chimia cu Liebig şi devenise profesor la Heidelberg şi apoi la universitatea din Bonn.

Prin 1857 Kekulé elaborase o disertaţie asupra structurii benzenului şi propunea pentru prima oară o formulă de structură a acestei hidrocarburi. Înainte de a-şi publica lucrarea voia să se consulte cu un specialist de mare competenţă. Cu benzen lucrase foarte mult Hofmann; Kekulé se duse la Londra la „Royal College". Înmînă portarului cartea sa de vizită şi ceru să fie condus la Hofmann. Cum acesta nu era acolo, portarul îl conduse într-un laborator spaţios în care erau montate două instalaţii mari de distilare. Aici lucra, în clipa aceea, doctorul Mansfield, conducătorul institutului în absenţa lui Hofmann.

Kekulé se instală pe un scaun comod şi arătă gazdei scopul vizitei sale. Profund tulburat de măreţia gîndurilor omu-

lui cu care sta de vorbă, Mansfield îi ceru manuscrisul. Aşteptînd un comentariu asupra lucrării, Kekulé îşi scoase pipa.

— Pentru dumnezeu! nu fumaţi aici; riscăm o mare nenorocire, interveni, aproape violent, gazda.

— Dar ce faceţi aici? întrebă nedumerit Kekulé.

— Distilăm benzen.

— Şi ce este benzenul? Ce structură are?

— Nu ştim deocamdată, răspunse puţin încurcat Mansfield, înţelegînd că aceasta era tema principală a manuscrisului pe care-l răsfoia.

Oaspetele se retrase lăsînd manuscrisul, cu rugămintea de a fi transmis lui Hofmann.

Peste puţin timp, în laboratorul de distilări se auzi o explozie, urmată de un violent incendiu. Cu multă greutate Mansfield putu fi scos şi transportat în mare grabă la spital. Anunţat imediat, Hofmann sosi cît putu de repede. Vechiul său prieten, bunul şi blîndul Charley, era acum un pachet inform de vată şi de pansamente. Numai ochii săi vioi mai arătau că în trupul pîrjolit exista încă o licărire de viaţă; dar ei trădau o suferinţă dincolo de puterile omeneşti. Cînd Hofmann crezu că este recunoscut, se aplecă asupra muribundului.

— Ce este benzenul? fură singurele sale cuvinte, rostite cu un suprem efort înainte de a trece pragul vieţii.

După stingerea incendiului, îi fură aduse lui Hofmann cîteva foi de hîrtie, acoperite cu un scris ordonat şi mărunt, pe jumătate arse. Înţelese imediat că era vorba de un manuscris al cărui conţinut era profund legat de ultimele frămîntări ale lui Charley. Dar cine era autorul acestui manuscris? Portarul îi aduse cartea de vizită lăsată de Kekulé şi îi relată tot ce ştia. Acum Hofmann avea imaginea exactă a celor ce se întîmplase: adîncit în lectura manuscrisului, Mansfield uitase de distilare; temperatura se ridicase prea mult şi retorta explodase.

În 1865 Kekulé îşi publică lucrarea sa asupra tetravalenţei atomului de carbon şi asupra structurii ciclice a benzenului. Formula propusă de el pentru benzen este şi astăzi în uzul chimiştilor din toată lumea.

La celălalt capăt al Europei o minte la fel de iscoditoare şi de ageră aborda problema structurii compuşilor organici. Acesta era un elev al lui Zinin, devenit el însuşi

profesor la Universitatea din Kazan şi apoi la cea din Petersburg. Numele său era Alexandru Mihailovici Butlerov (1828—1886). După studii strălucite sub conducerea unor maeştri cu renume mondial, Butlerov plecă în străinătate pentru specializare. Cînd Zinin se mută de la Kazan la universitatea din Petersburg locul său fu ocupat de A.M. Butlerov.

Într-una din călătoriile sale făcute în Germania, în 1861, Butlerov prezintă în cadrul societăţii medicilor şi cercetătorilor în domeniul ştiinţelor naturii celebrul său referat *Despre structura chimică a corpurilor*. Cu această ocazie el dezvoltă într-o formă clară concepţia sa asupra structurii combinaţiilor organice, făcînd afirmaţia — revoluţionară pentru acele timpuri — că proprietăţile chimice ale moleculelor sînt determinate de compoziţia şi de structura chimică a acesteia, prin noul termen „structură chimică" înţelegînd „repartizarea legăturilor dintre diverşi atomi care formează particula chimică" (adică molecula — *N.A.*) şi interacţiunea chimică a atomilor. Acesta a fost actul de naştere a teoriei structurii chimice.

Chimia organică începe să-şi făurească o bază teoretică proprie, să opereze cu noţiuni specifice şi să facă încet lumină în retortele sale. Cu concepţii ca ale lui Butlerov şi Kekulé, sinteza organică va merge sigur, cu paşi mari, către triumful său.

În 1863 se deschide la Londra marea Expoziţie industrială internaţională, care încerca să facă un bilanţ ilustrat al succeselor ştiinţei şi tehnicii din ultimele decenii. Fiind prima manifestare de acest gen, ea se bucură în toate ţările de o primire entuziastă. Participarea fu atît de mare, încît Londra, oraşul cu milioane de locuitori, abia îşi putu găzdui oaspeţii.

În fruntea tuturor ştiinţelor tehnice se găsea chimia, iar dintre realizările sale, coloranţii stîrneau admiraţia generală. Aproape de intrarea în expoziţie fusese amenajat pavilionul chimiei. În vitrinele sale erau expuse stofe de mătase, caşmiruri de lînă şi cele mai fine ţesături de bumbac, toate vopsite în culorile cele mai minunate şi mai strălucitoare şi într-o varietate cum nu mai văzuse pînă atunci vreun ochi omenesc. Se putea vedea acolo stacojiul cel mai aprins, o purpură mai splendidă decît

cea din anticul Tir, nuanțe de albastru de la cel mai deschis azur la cel mai adînc cobalt, alături de trandafiriul cel mai gingaș, trecînd, printr-un șir de nuanțe cu deosebiri aproape imperceptibile, pînă la violet închis. Lîngă ștofele vopsite erau expuși chiar coloranții, parte din ei în formă de pulbere și grăunțe abia vizibile, parte în formă de cristale mari cu fețe strălucitoare ca cele ale diamantului.

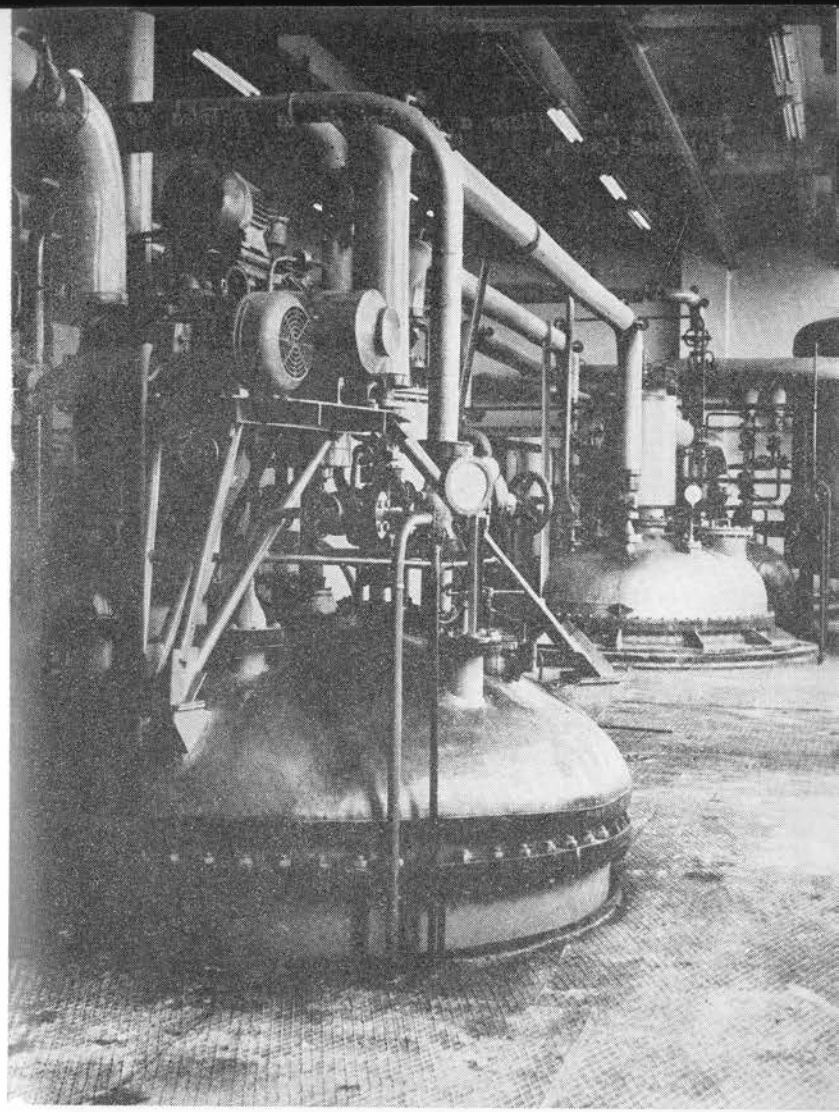
Printre toate aceste minunății se afla și un vas conținînd o substanță cleioasă și închisă la culoare, tot atît de neplăcută la vedere ca și la miros și la pipăit. Acesta era gudronul de cărbune.

Deschiderea oficială a expoziției avu loc în prezența reginei și a întregii curți regale engleze. Cuvîntul de deschidere îl ținu omul care inițiase această expoziție, secretarul general al juriului: August Wilhelm Hofmann. Își începu discursul cu o trecere în revistă a principalelor cuceriri științifice ale epocii; ajunse și la chimie și se opri asupra coloranților. Aminti de Runge și de Fritsche, de Unverdorben și de Zinin, de Perkin și de Verguin și, desigur, și de prietenul său Charley Mansfield. Această retrospectivă însemna o cinstire, un prinos de recunoștință adus celor puțin cunoscuți și a căror muncă stîrnea admirație.

— Tot ce vedeți în expoziție, spunea Hofmann, nu este decît un timid început, căci în cărbune se mai află încă destul mister care azi nu poate fi nici măcar întrezărit. Chimia, arăta el în continuare, a găsit cheia care deschide poarta către aceste tainice comori și dintre ele cea mai de preț pe care o dorim este garanța și chiar indigoul sintetic.

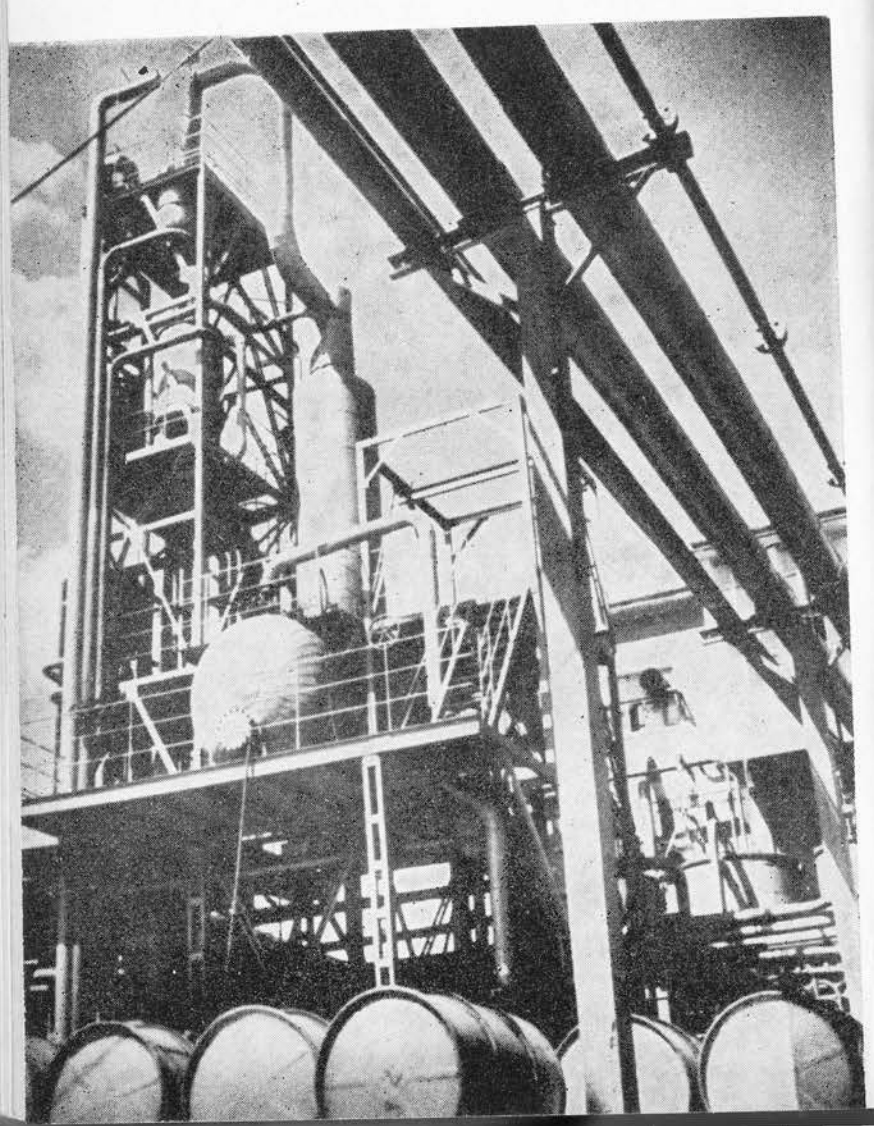
La aceste cuvinte, vorbitorul fu întrerupt; într-una din lojile din mijloc, un bărbat în vîrstă, înalt și uscățiv, interveni cu un glas iritat și aspru:

— Ladies and Gentlemen! Cred că se merge prea departe. Sînt James Austin Mansfield și vorbesc în numele tuturor cultivatorilor de indigo din Anglia. Noi producem anual 6 000 000 de kg de indigo în valoare de 4 000 000 de lire sterline. Vrea guvernul regal britanic să patroneze ruinarea negoțului nostru, introducînd în schimb niște imitații ordinare? Am ajuns oare la fel cu sălbaticii care se împodobesc cu diamante de sticlă și plătesc acest gunoi cu fildeș veritabil? Protestez cu energie, cu vehemență chiar.



Secția de sulfonare de la Fabrica de coloranți „Colorom" Codlea.

Instalația de distilare a anilinei de la Fabrica de coloranți „Colorom" Codlea.



O consternare generală cuprinse înalta adunare. Nu se pomenise vreodată ca în prezența Maiestății Sale cineva să-și permită o asemenea ieșire.

— Domnule Mansfield, răspunse liniștit Hofmann după o clipă de tăcere, dacă am fi în parlament sau la bursă ați avea dreptate. Eu nu sînt însă negustor, ci om de știință. Scopul științei este cunoașterea și progresul, nu piețele și cîștigurile, iar lupta împotriva științei este un nonsens. Ea nu poate fi înfrîntă de nici un guvern, de nici o putere din lume. Fiul dumneavoastră a murit întrebîndu-se ce este benzenul; noi știm acum ce este și mîine vom face din el adevărate minuni.

Se deschidea acum o luptă aprigă: aceea dintre negustori și savanți, dintre bursă și laborator. Bătălia pentru garanța sintetică va fi cîștigată în curînd; cît despre indigoul natural, el va mai rezista încă aproape patruzeci de ani.

TRIUMFUL SINTEZEI

Fertilizat de gîndirea științifică, ogorul chimiei organice nu va întîrzia să rodească. Chimiștii din toată lumea începură să-și revizuiască sistemul de gîndire și modul de exprimare. Cu noile formule de structură, fenomenele deveneau de o sută, de o mie de ori mai clare. Se descoperiră noi metode de lucru care constituiau adevărate arme de luptă în mîinile celor care le mînuiau cu competență. Rodul cel mai minunat al chimiei organice deveni sinteza. În scurt timp ea uimi lumea: grăsimi, zaharuri, hidrocarburi, acizi organici sînt numai cîteva exemple grăitoare. Chimia organică intrase pe adevăratul său făgaș; cine știa să lucreze, cine avea pasiune pentru muncă și dragoste pentru adevăr ajungea negreșit la rezultat.

Din asemenea categorie de chimiști făcea parte și Karl Graebe (1841—1927). El studiase chimia la Berlin și acum lucra ca asistent la Kekulé. Ca și șeful său, Graebe se interesa îndeosebi de formula și de structura substanței și nu atît de modul ei de obținere. În mintea sa, totul era în devenire; nu avea însă încă o țintă bine conturată. Era însă ferm convins că toată viața va munci pentru a demonstra punct

cu punct temeinicia teoriei lui Kekulé despre ciclurile și lanțurile carbonului.

Pe tînărul asistent nu-l pasionau coloranții, ca de altfel, nici pe șeful său. Ajunsese totuși la indigo. Pe masa sa de lucru se afla un borcănaș cu cristale subțiri roșii-gălbui; pe etichetă era scris de mînă „isatină". Doi chimiști francezi obținuseră cu puțin timp înainte această substanță, atacînd indigoul cu acid azotic. Hofmann topise isatina cu potasă caustică și obținuse anilină. Deci un derivat al benzenului, al unei hidrocarburi... Graebe contempla substanța fără să poată lua vreo hotărîre; în mintea lui atomii de carbon se înlănțuiau, alcătuiau cicluri, închegau formule. Benzen, anilină, isatină, indigo: ce înlănțuire bizară. Benzen în indigo... dar cum să demonstreze acest lucru?

Raționamentul rece al omului de știință luă locul contemplării pasive. Dacă isatina provine din tratarea indigoului cu acid azotic, ea trebuie să conțină și atomi de oxigen. De curînd se descoperise o metodă de reducere a substanțelor organice prin distilare cu pulbere de zinc. Dacă ar distila isatina cu praf de zinc ar trebui să obțină benzen. Fără înfiorare sau entuziasm, Graebe puse într-o eprubetă cele două substanțe și încălzi. Nu se întîmplă nimic; isatina rămînea neschimbată. Constatarea îl irită. Repetă experiența în condiții mai bune, dar rezultatul fu același: isatina rezista. Dar dacă isatina nu conține oxigen? Graebe nu verificase metoda pe care o utiliza. Pentru aceasta avea nevoie de o substanță despre care să știe precis că conține oxigen. Căută în dulap și găsi un borcan pe a cărui etichetă era scris cu tuș negru: $C_{14}H_8O_4$, alizarină. Substanța avea suficient oxigen ca să permită verificarea metodei. Turnă într-un balon o cantitate de pulbere roșie-brună din borcan, peste care adăugă o cantitate aproape egală de praf de zinc. Încălzi totul cu băgare de seamă. Rămase nedumerit și contrariat nu din cauza faptului că metoda de lucru se dovedea bună, ci pentru că pulberea roșie-brună de alizarină devenise complet albă. Fenomenul era nou, căci nu auzise pe nimeni vorbind de el, deși mulți chimiști aveau în preocupările lor alizarina. Repetă experiența și rezultatul se repetă și el. Izolă pulberea albă și o purifică. La analiză,

substanța indică numai prezența carbonului și a hidrogenului. O hidrocarbură! Calculă formula moleculară: $C_{14}H_{10}$. Dar aceasta este formula antracenului; alizarina conține deci antracen...

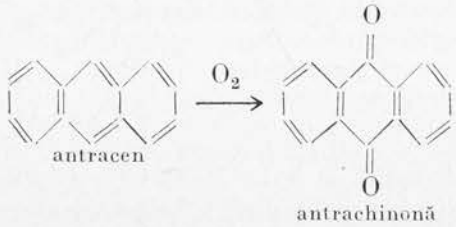
În mintea lui Graebe năvăleau simultan o mulțime de gînduri contrarii. Unul singur persista însă cu îndărătnicie: dacă i-ar da antracenului înapoi oxigenul, el ar trebui să devină la loc alizarină. Deci garanță sintetică! Dar cum să realizeze acest lucru, cînd nu cunoștea structura chimică a alizarinei?

Împreună cu bunul său prieten și coleg de laborator, Karl Lieberman (1842—1914), munci îndîrjit un an întreg, dar pînă la urmă găsi calea pe care trebuiau introduși în molecula antracenului cei patru atomi de oxigen. Era un succes, și nu dintre cele mai neînsemnate. La 25 iulie 1869, Graebe și Lieberman obțineau brevetul pentru prepararea alizarinei sintetice în Anglia și, o zi mai tîrziu și în Germania.

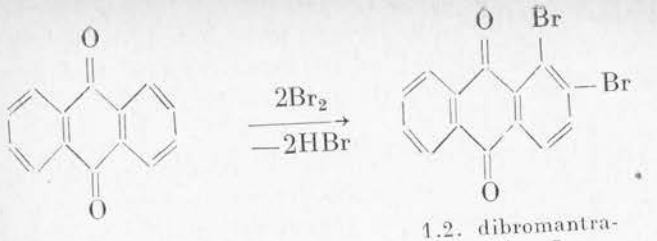
Era prima sinteză cu adevărat științifică a unui colorant natural, și anume a unuia dintre cei mai valoroși. Sinteza în ansamblu era simplă:

$$\text{ANTRACEN} \xrightarrow{\text{oxidare}} \text{antrachinonă} \xrightarrow{\text{bromurare}} \text{dibromantrachinonă} \xrightarrow{\text{topire alcalină}} \text{ALIZARINĂ}$$

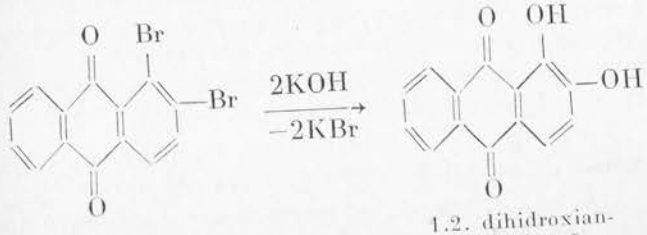
Noi astăzi ne reprezentăm mai ușor și mai exact aceste transformări cu ajutorul formulelor structurale și al multor cercetări ulterioare privind structura exactă a alizarinei.



antracen — antrachinonă



1.2. dibromantrachinonă



1.2. dihidroxiantrachinonă (alizarină)

Produsul astfel sintetizat era însă mult prea scump pentru a concura cu alizarina naturală.

Tot Graebe și Lieberman, ajutați de H. Caro (1834—1910), elaborară ceva mai tîrziu un nou procedeu, mult mai ieftin și ușor adaptabil la scară industrială. Noua metodă înlocuia bromurarea antrachinonei cu sulfonarea sa (tratare cu acid sulfuric). Derivatul sulfonic astfel obținut conducea cu ușurință la alizarină prin topire cu hidroxid de sodiu. La același rezultat ajungea în același timp, în Anglia, și W.H. Perkin.

În 1871 garanța sintetică apăru în comerț. Ciocnirea cu produsul natural, deși violentă, evoluă rapid și lupta se încheie cu victoria definitivă a chimistului.

Pe plan economic, sinteza alizarinei însemna o lovitură mortală pentru monopolul francez asupra garanței, pentru marii cultivatori și negustori de roibă.

La începutul secolului trecut, Franța vînduse numai Angliei garanță în valoare de peste 3 000 000 franci-aur. În 1870 producția anuală franceză se ridica la peste 7 000 t. Această producție însă răpea agriculturii 10 000 de hectare din cele mai bune pămînturi; în schimb, valoarea ei se ridica la 60 000 000—70 000 000 de franci-aur. Înainte de sfîrșitul secolului, cultura roibei a trebuit să fie părăsită, căci fabricile produceau alizarină sintetică mult mai ieftină și mult mai bună decît cea naturală, iar prețul și calitatea sa nu mai depindeau de soarta unei recolte și de capriciile vremii. Astăzi roiba nu mai este cultivată decît în grădinile botanice, ca obiect de studiu pentru naturaliști.

La rîndul său, indigoul, „regele coloranților", împărtăși aceeași soartă. Sinteza și chimistul aveau de luptat însă cu condiții mult mai grele decît în cazul alizarinei. Comerțul cu indigo, ca și producția sa, se găseau în mîna unei singure țări, foarte pricepută în a mînui bursa și prețurile; de asemenea, sinteza indigoului se dovedi mult mai grea, pentru că și structura ei este mai complicată decît a alizarinei.

Pe la 1780 luase ființă societatea engleză „Bengal Indigo Corporation" pentru producerea și comercializarea indigoului. În India, pe terenuri „pustii", cu brațe de muncă aproape gratuite, englezii cultivau pe milioane de hectare arbuștii de Indigofera. Dintr-o singură recoltă, „B.I.C." aducea în Anglia între 6 000 și 8 000 t de indigo; în bani aceasta însemna 4 000 000—5 000 000 de lire sterline. Să amenințI cu conținutul unei eprubete asemenea uriașe beneficii însemna o utopie! Și totuși, prin muncă sistematică și temeinică, multe așa-zise utopii au devenit realități.

Cercetările fundamentale care au condus în final la sinteza indigoului au fost realizate în special în perioada 1865—1883. Ele sînt opera unui mare număr de chimiști dintre care cel mai de seamă rămîne Adolf von Baeyer (1835—1917).

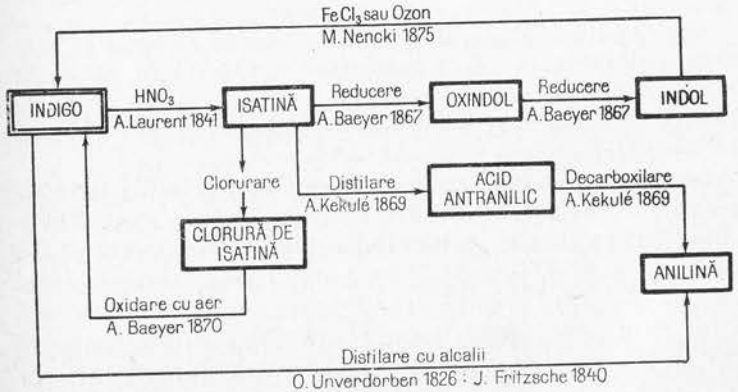
Se știa de cîteva decenii că din indigo, prin distilare cu alcalii, se obține anilina. Deci anilina trebuia considerată substanță de bază în sinteza indigoului; dar cum să se ajungă de la anilină la indigo, cînd nu se știa aproape nimic despre structura și compoziția acestuia?

În 1849 se stabilește formula de compoziție a indigoului; el conține 16 atomi de carbon, 10 de hidrogen și cîte doi de oxigen și azot, adică $C_{16}H_{10}O_2N_2$. Cum sînt însă aranjați acești 30 de atomi în molecula indigoului era încă

o taină. Ne-ar fi foarte greu să urmărim în mod amănunțit marea frescă a cercetărilor care au stabilit structura indigoului; ar trebui să utilizăm tot felul de date și de formule care în bună parte nu mai au astăzi decît valoare istorică. O imagine de ansamblu ca aceea din schema alăturată ne poate fi însă de un real folos. Arătîndu-ne complexitatea acestei probleme, schema ne face cu ușurință să înțelegem cît de grea a fost această muncă.

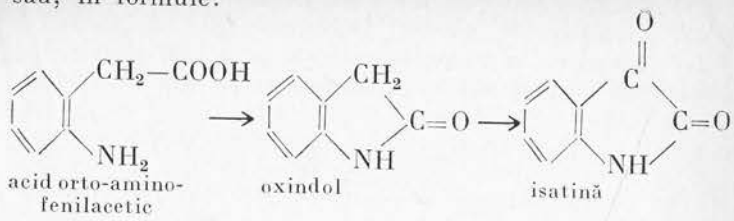
În 1870 Baeyer și în 1875 Nencki au găsit, fiecare în parte, cîte o metodă de obținere a indigoului; dar materia primă era ... tot indigoul (vezi schema). Aceste realizări nu însemnau nici pe departe rezolvarea problemei, dar ele lămureau fenomenul, constituind ochianul prin care a fost „privită și văzută" structura indigoului. În 1878 Baeyer reuși să prepare oxindolul din acid orto-aminofenilacetic, realizînd astfel prima sinteză a unui compus provenit din indigo, dar fără a porni de la acesta. În continuare, trecerea de la oxindol la indigo era deja cunoscută, astfel că metoda sa ne apare ca parcurgînd următoarele etape:

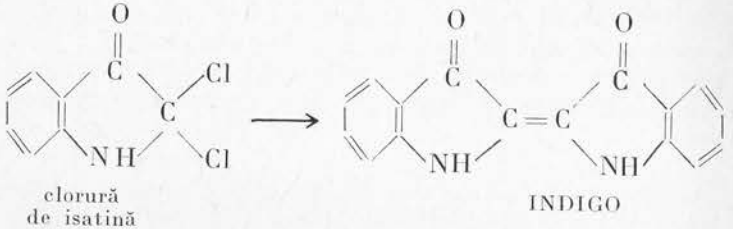
ACID ORTO-AMINOFENILACETIC ⟶ oxindol ⟶ isatină ⟶ clorură de isatină ⟶ INDIGO



Ce se știa despre indigo în 1875

sau, în formule:





Cinci ani mai tîrziu, tot Baeyer (1883) propune o nouă metodă de sintetizat indigoul, mult mai simplă decît prima, dar tot atît de scumpă. Condensînd orto-nitrobenzaldehida cu acetonă în mediu alcalin obține mici cantități de indigo.

Laboratorul nu înseamnă însă fabrică, producție; el dă ideea, o verifică și o înfăptuiește în mic. Chimistului din laborator i se alătură inginerul proiectant, care amplifică la dimensiuni gigantice eprubetele și paharele de pe masa de lucru a cercetătorului. Sinteza, pentru a deveni industrială, trebuie să pornească de la materii prime ieftine și să le poată transforma cu randamente maxime.

Ceea ce realizase Baeyer era un triumf al științei, nu însă și al producției. Indigoul natural continua să stăpînească nestingherit piața.

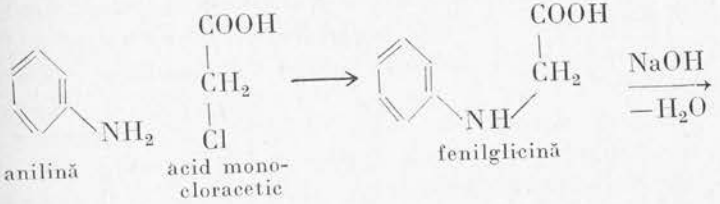
În 1890, inginerul K. Heumann de la B.A.S.F.[1] închide ciclul acestor căutări, răspunzînd în același timp și la întrebarea pusă cu aproape jumătate de secol în urmă. Unverdorben și Fritsche obținuseră anilină din indigo; Heumann obținea, pe calea inversă, indigo din anilină.

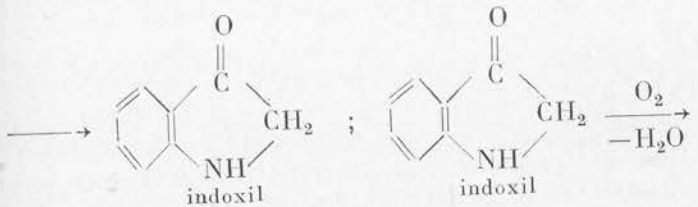
Metoda propusă de el pornea de la anilină pe care o trata cu acid monocloracetic, obținînd fenilglicina. Prin

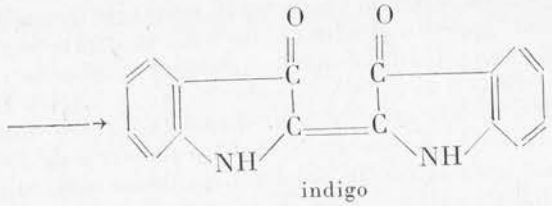
[1] Badische Anilin und Sodafabrik (fabrica badeză de anilină și sodă).

topire cu sodă caustică, aceasta trecea în indoxil, care se oxida cu ușurință, formînd indigoul.

Noi astăzi ne reprezentăm simplu și concis sinteza lui Heumann, cu ajutorul formulelor de structură:







După opt ani, în 1898, tot Heumann propune o nouă metodă, mai ieftină decît prima și cu randamente mult îmbunătățite. Ea poate fi schematizată astfel:

NAFTALINA ⟶ anhidridă ftalică ⟶ acid antranilic ⟶ ⟶ acid fenilglicin-ortocarbonic ⟶ acid indoxilic ⟶ ⟶ indoxil ⟶ INDIGO

De atunci, chimiștii au căutat mereu noi și noi căi de sinteză, astfel că astăzi se cunosc peste treizeci de metode pentru prepararea indigoului sintetic. Dintre acestea cea mai recentă (1934) este și cea mai economică. Ea realizează indigoul avînd ca punct de plecare tot anilina; aceasta,

tratată cu aldehidă formică și cu acid cianhidric, conduce la fenilglicină. În continuare, sinteza urmează calea obișnuită, indicată încă de Heumann.

În 1897, cînd a apărut în comerț indigoul sintetic, în India se cultivau 1 700 000 de acri de pămînt cu Indigofera tinctoria. Întreaga recoltă, care se ridica la peste 18 000 t, era comercializată exclusiv de Anglia. În mai puțin de două decenii firmele engleze abia dacă mai puteau vinde 1 000 t de indigo natural (pentru 1914 se indică o cantitate de 1100 t negociată la bursa din Londra). În același interval de timp, fabricile germane ajung să realizeze venituri colosale (în 1913 beneficiile aduse de indigoul sintetic firmelor germane se cifrează la peste 18 milioane de mărci de aur).

Bursa de garanță de la Paris și cea de indigo de la Londra se mutau, la începutul acestui secol, la Berlin. Chimia distrusese monopolul coloranților naturali, dar în același timp ea devenise unealta celui mai rapace capital monopolist. Reprezentată prin atotputernicul concern „I.G. Farben“[1], chimia a fost amestecată, fără voia sa, în ororile primului și mai ales ale celui de-al doilea război mondial. Poporul german și savanții săi au făurit o bună parte din gloria acestei științe, dar statul prusac și nazismul german au batjocorit o astfel de glorie, mînjind chimia cu bestialitatea crimelor lor.

MAREA INDUSTRIE DE CULORI

Primul colorant de sinteză, moveina lui Perkin, a apărut în Anglia în 1856; ultima clasă de coloranți (căci acum vorbim de clase întregi) s-a născut exact după un secol, în aceeași țară. În semn de omagiu adus lui Perkin, în 1956, la sărbătorirea centenarului moveinei, chimiștii britanici au realizat cea mai nouă și cea mai bună clasă de coloranți cunoscuți pînă acum: coloranții reactivi.

În intervalul de timp dintre aceste două limite, pe parcursul unui întreg secol, realizările chimiștilor s-au succedat într-un ritm extrem de rapid. Paleta chimiei s-a

[1] Prescurtare a titlului „Interessengemeinschaft Farbenindustrie“ — Comunitatea de interese a industriei de culori.

îmbogățit cu mii de culori. Sinteza organică, condusă riguros științific, și-a justificat pe deplin valoarea și posibilitățile. În 1856 lumea se minuna pînă la extaz în fața primului și singurului colorant sintetic; de mai bine de o jumătate de secol nu se mai utilizează decît coloranți de sinteză și existența unei vaste industrii de materii colorante nu mai miră astăzi pe nimeni.

După ce amețeala primului succes a trecut, după ce eșecurile au devenit inevitabile, sinteza alizarinei a dat un nou impuls activității de căutare a căilor și metodelor de sinteză. Roadele acestei noi orientări au fost însă durabile și valoroase; însumate, ele alcătuiesc astăzi marea industrie de culori.

Curînd după alizarină este descoperită fluoresceina și derivații săi — *eozina și eritrozina* — (Baeyer 1871) care, alături de alizarină, sînt primii coloranți care nu au nici o înrudire cu anilina. Valoarea lor tinctorială redusă a făcut ca acești coloranți să-și găsească întrebuințări în alte domenii decît cel textil.

În 1876, în Franța, Roussin sulfonează *coloranții azoici*, făcîndu-i astfel total solubili în apă și mărindu-le capacitatea de aderență pe fibra textilă.

În perioada 1878—1880 mai mulți cercetători găsesc o serie de derivați ai alizarinei, îmbogățind gama coloranților de mordanți.

Un eveniment de seamă în istoria coloranților are loc în 1884, cînd Böttiger descoperă o serie de coloranți a căror principală caracteristică este aceea că pot vopsi fibrele de bumbac în mod direct, fără nici un fel de adaos sau tratament prealabil al fibrei. De aceea, ei au și fost denumiți *coloranți direcți* sau *substantivi*; primul din această clasă este roșul de Congo.

Rezultate interesante obține, trei ani mai tîrziu, și Ziegler (1887), care descoperă clasa coloranților azoici, derivați de la pirazolonă.

Cercetată îndeaproape, antrachinona conduce la noi clase de coloranți: cei *antrachinonici acizi* (Schmidt 1897) și *indantrenici* (Bohn 1901), deosebit de valoroși din punct de vedere tinctorial. În 1894 se descoperă clasa *coloranților de sulf* (Vidal), îmbogățită sensibil sub aspectul nuanțelor, ceva mai tîrziu (Haas-Herz 1909).

Studiul sistematic al indigoului a scos la iveală noi posibilități, prin introducerea în molecula lui a doi atomi de brom (Sachs 1903); din albastru, indigoul devine roșu, realizîndu-se astfel sinteza celui mai căutat și admirat colorant din antichitate — purpura antică.

Înlocuirea atomilor de azot din indigo cu atomi de sulf (Friedländer 1908) duce la descoperirea unei noi clase de coloranți înrudiți cu indigoul, al cărei principal reprezentant este tioindigoul, care vopsește în roșu fibrele de lînă și mătase.

În 1912 apar coloranții de developare de tip *naftol A. S.*, *naftazoli* sau *azonaftol* (Winther, Laska, Zitscher). Aceștia sînt coloranți azoici, a căror formare are loc chiar pe fibră. După primul război mondial, numărul coloranților de calitate superioară crește considerabil, prin descoperirea unor noi clase. Coloranții *neolan*, *indigosol* și *antrasol*, *celliton*, *cellitazol*, *coloranți rapidogeni*, *cianine*, *ftalocianine* sînt numai cîteva tipuri din cele descoperite în perioada 1920—1940.

Apariția unor noi materiale care pătrundeau tot mai adînc în uzul cotidian a ridicat, după al doilea război mondial, noi probleme chimiei coloranților: cauciucul sintetic, materialele plastice, fibrele sintetice, toate trebuiau colorate. Fiecare caz particular cerea o gamă de coloranți cu caractere foarte specifice și care, cel mai adesea trebuiau creați special pentru un anume scop.

O succesiune de realizări culminează în 1956 cu descoperirea deosebit de importantă, atît din punct de vedere științific cît și din punct de vedere tehnic, a *coloranților reactivi*. Aceștia, așa cum le arată și numele, au, spre deosebire de toți cei cunoscuți pînă acum, proprietatea de a reacționa chimic cu fibra pe care o colorează, dînd astfel vopsiri deosebit de rezistente.

Este puțin probabil ca Perkin sau Zinin, Runge sau Hofmann și toți ceilalți pionieri ai chimiei coloranților să-și fi putut imagina o asemenea dezvoltare.

Toate cercetările sistematice ale acestui domeniu sînt importante nu numai pentru motivul că au permis obținerea unuia sau altuia din miile de coloranți cunoscuți, ci pentru că ele au îndeplinit încă o operă măreață, mai puțin cunoscută publicului larg. Astfel de cercetări au con-

tribuit la apariția de noi derivați, de noi reacții și metode de lucru, al căror ansamblu alcătuiește tehnica și practica chimiei organice. Ele au contribuit la rezolvarea unor probleme de cel mai înalt interes științific, cum a fost de pildă cea referitoare la relațiile dintre structura chimică și proprietățile substanțelor. Împinsă de practică, teoria s-a dezvoltat rapid și a dezvăluit secretul unor astfel de fenomene; la rîndul său, practica a fost fertilizată de gîndirea teoretică.

VI

DE LA CĂRBUNE LA COLORANȚI

COLORANȚII ÎN CIFRE

Ideea care acum o sută de ani apărea ca aventuroasă sau în tot cazul extrem de îndrăzneață a dat naștere unei științe și unei industrii în același timp. O dată cu ureea, dar mai ales cu moveina, chimia organică intră definitiv pe făgașul adevăratei științe. Cînd a apărut „The Movein Factory — Perkin and Co," nu s-au pus numai bazele industriei de coloranți, ci și ale marii industrii organice de sinteză.

În 1870 se cunoșteau cam 100 de coloranți și erau fabricate vreo 55 de tipuri, volumul global al producției fiind de aproximativ 50 t anual. În mai puțin de un secol această producție a crescut, ca volum, de peste 8 000 de ori, ajungînd astăzi la mai mult de 400 000 t pe an.

Catalogul coloranților de sinteză a ajuns astăzi deosebit de vast, fiind alcătuit din peste 50 000 de tipuri diferite. Dintre aceștia, abia a zecea parte sînt fabricați industrial și destinați diverselor întrebuințări. Aproximativ 5 000 de substanțe chimice definite, prezentate în comerț sub mai mult de 25 000 de mărci (denumiri) diferite, satisfac nevoile actuale. Ele constituie producția celor aproape 300 de uzine și fabrici răspîndite în toată lumea.

Statistica producției de coloranți, pentru ultimii 90 de ani, a depășit toate pronosticurile pe care le putea face cineva cu privire la acest sector al industriei organice.

Producția mondială de coloranți între anii 1870 și 1960 (mii de tone)

1870	1900	1914	1936	1948	1950	1955	1960
0,05	11	132	244	206	277	325	405

În cadrul unei pasionante întreceri, fiecare țară a căutat să-și dezvolte, după posibilități, o industrie proprie de coloranți. Firește însă că acest lucru a fost posibil în primul rînd în țările puternic dezvoltate industrial și care posedau o bază de materii prime suficient de vastă. Din acest motiv, producția de coloranți a diverselor țări este foarte diferită, așa cum rezultă din datele statistice oficiale.

În 1936 producția mondială de coloranți a fost evaluată la 240 de milioane de dolari, în timp ce valoarea producției din 1960 a atins cifra de 2,5 miliarde de dolari. Rezultă că prețul unui kilogram de colorant a crescut, într-un sfert de veac, de aproape șase ori. Faptul trebuie pus în legătură și cu apariția, în ultimul deceniu, a unor noi și pretențioși consumatori de coloranți — masele plastice, fibrele și firele sintetice, arhitectura, construcțiile etc., care cer produse speciale și deci mai scumpe.

Toți coloranții cunoscuți și fabricați astăzi vopsesc diversele materiale în tonuri ale celor șapte culori ce alcătuiesc spectrul luminii albe (roșu, portocaliu, galben, verde, albastru, indigo și violet); acestor tonuri trebuie să li se adauge cele de gri și negru, precum și cele rezultate din amestecarea unor coloranți între ei. Fiecare din cele șapte culori „se fabrică" în sute și mii de nuanțe și se comercializează sub forma unui număr și mai mare de mărci. Se cunosc astfel pentru nuanțele de roșu peste 3000 de mărci comerciale diferite, iar pentru cele de albastru mai mult de 4 000. Culoarea neagră este fabricată, numai pentru nevoile industriei textile, în aproximativ 400 de nuanțe, la care variază în principal reflexul.

Nevoile curente au făcut ca toate aceste culori și nuanțe să fie produse în mod foarte inegal. În producția mondială actuală, repartizarea diverselor culori este cam următoarea:

— coloranți pentru negru — 50% din totalul producției;
— coloranți pentru albastru — 18%;
— coloranți pentru roșu — 12%;
— coloranți pentru galben — 7%;
— coloranți pentru portocaliu, verde, violet, gri, maro, kaki etc. în total 13%.

Stîrnește mirare faptul că jumătate din producția mondială de coloranți este legată de obținerea unei singure culori și încă a uneia necolorate, dar nevoile practice au ho-

Producția mondială de coloranți repartizată pe principalele țări producătoare

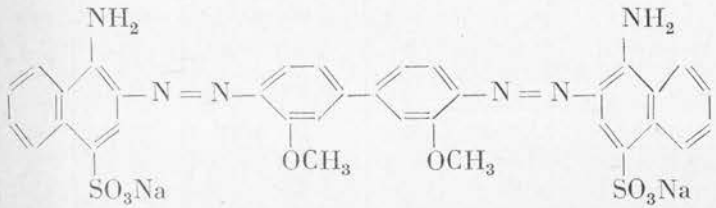
TARA	1936		1950		1960	
	tone	%	tone	%	tone	%
Anglia	27 000	11,1	45 000	16,2	37 800	9,3
R.S. Cehoslovacă	2 000	0,85	—	—	4 800	1,2
R.P. Chineză	6 000	2,6	9 000	3,3	28 000	6,9
Elveția	9 000	3,7	9 000	3,3	19 900	4,9
Franța	14 000	5,8	15 000	5,4	14 076	3,5
Germania	55 000	22,4	—	—	—	—
R.D.G.	—	—	6 500	2,5	8 500	2,3
R.F.G.	—	—	30 000	10,8	46 068	11,3
Italia	9 000	3,7	11 000	3,9	17 656	4,3
R.P. Polonă	2 000	0,85	—	—	10 000	2,5
R.P. Ungară	—	—	—	—	500	0,1
Republica Socialistă România	—	—	977	0,4	3 700	0,9
S.U.A.	55 000	22,4	92 000	33,2	77 000	18,9
U.R.S.S.	30 000	12,3	43 000	15,3	92 000	22,5
Alte țări	35 000	14,3	15 300	5,7	46 000	11,3
TOTAL	244 000	100,0	277 000	100,0	406 000	100,0

tărît astfel. De fapt, pe lîngă utilizarea directă a coloranților negri în procesele de vopsire, ei servesc adeseori și la tipizarea altor coloranți sau la obținerea unor amestecuri de coloranți capabili să vopsească în nuanțe cu totul specifice — kaki, oliv, maro etc.

Cînd Perkin a realizat sinteza moveinei, el nu a comunicat și nici nu a publicat undeva această descoperire; el și-a asigurat însă beneficiile ce rezultau din fabricarea colorantului, punîndu-și invenția sub ocrotirea legii brevetelor. Brevetul englez asupra moveinei, obținut în 1856, i-a con-

ferit lui Perkin dreptul exclusiv de exploatare a invenției timp de 25 de ani. Astfel, chiar de la apariția sa, domeniul coloranților sintetici s-a îngrădit cu brevete și s-a complicat cu mii de secrete de fabricație. Aceasta a dat naștere multor curiozități, din care vom semnala numai cîteva.

Coloranții sintetici sînt substanțe chimice organice cu structură bine definită; pe baza acestei structuri ei pot fi definiți riguros științific. Așa, de exemplu, colorantul a cărui structură o redăm mai jos:



trebuie denumit astfel: *3,3' —dimetoxidifenil, 4,4' bis (disazo —2 naftil —1 — amino — 4—sulfonat de sodiu)*. Descoperitorul său (Duisberg 1885) l-a denumit însă *benzopurpurină 10 B*. Este lesne de înțeles că cea de-a doua denumire este mai comodă și mai expeditivă; dar ea ascunde cercetătorului structura colorantului, asigurînd astfel secretul de fabricație. De aceea coloranții niciodată n-au fost denumiți în sensul nomenclaturii științifice, ci cu cele mai fanteziste nume. Au apărut denumiri legate de numele descoperitorului (*albastru Meldola, verde Bindschedler, violetul lui Dobner* etc.) de numele orașului de origine (*violetul de Paris, albastru Chicago*), de numele unei țări (*roșu de Congo, negru Zambezi, verde de China, verde de Guineea* etc.). În unele cazuri, denumirea colorantului se referea la domeniul de utilizare *(galben de unt, roșu de lînă)* la proprietățile sale (*verde acid, albastru strălucitor, roșu solid*[1], *galben solubil* etc.), sau la modul de aplicare specific (*roșu direct, albastru de cadă, negru diazotabil* etc.).

Venind în contact cu astfel de denumiri, marele public consumator le-a adoptat cu ușurință, mai ales că ele nu presupuneau cunoștințe de specialitate. În felul acesta, brevetele și pantentele au devenit cheia chimiei coloranților, ferind cu abilitate adevărul științific de privirile indiscrete.

[1] solid, în sens de rezistent, pe materialul pe care a fost depus.

Tot din cauza patentelor s-a ajuns și la altă ciudățenie. Cînd apare un colorant nou, dotat cu calități deosebite firma producătoare realizează beneficii însemnate. Neputînd cumpăra patentul respectiv, producătorii din alte țări finanțează cercetări care duc la descifrarea patentului; se descoperă astfel structura și se pune la punct sinteza industrială. Produsul finit, destinat consumatorului, nu poate purta însă un nume identic cu cel dat în patentul original și atunci, nimic mai simplu, este „rebotezat". Rezultatul: pentru același colorant utilizăm mai multe (uneori prea multe) denumiri comerciale. Așa, de pildă, *benzopurpurina 10 B* mai este denumită și: *dianilrot 10 B, rouge diamine 10 B, Baumwollrot 10 B, sultan 10 B, Dupontpurpurine 10 B, Pacco Red 10 B*. Un colorant are astăzi, în medie, 5 pînă la 20 de denumiri deosebite, sau, cum se mai spune, apare într-un număr oarecare de mărci diferite.

Fabricanții și negustorii au încîlcit cu multă dibăcie acest domeniu; cu o măiestrie demnă de toată admirația, chimiștii au clarificat însă, în întregime, problemele sectorului coloranți.

Cele aproximativ 25 000 de mărci de coloranți (denumiri existente astăzi în circulație) corespund cam la 5 000 de structuri chimice cunoscute și realizate de chimiști. Prin ce metode și din ce materii prime au fost realizate aceste structuri vom afla în cele ce urmează.

MATERII PRIME — CĂRBUNE ȘI ȚIȚEI

Și industria de coloranți, ca oricare alta, are nevoie de o materie primă corespunzătoare. Cînd F.F.Runge cerceta gudronul de cărbune, nimeni nu știa că, și după un secol, obținerea coloranților sintetici va avea ca punct de plecare același deșeu al cocseriilor și al fabricilor de gaz aerian.

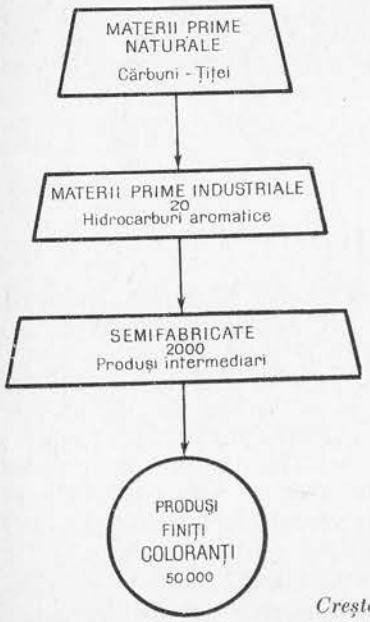
Gudronul însă nu este un produs natural, căci rezultă, la rîndul său, din prelucrarea cărbunilor de pămînt; de aceea se poate spune că materia primă naturală utilizată la fabricarea coloranților este cărbunele de pămînt.

În ultimele două decenii, o nouă materie primă naturală s-a alăturat, în același scop, cărbunelui: este vorba de țiței.

Din cărbune și țiței fabricăm deci toți coloranții! Dar cum?

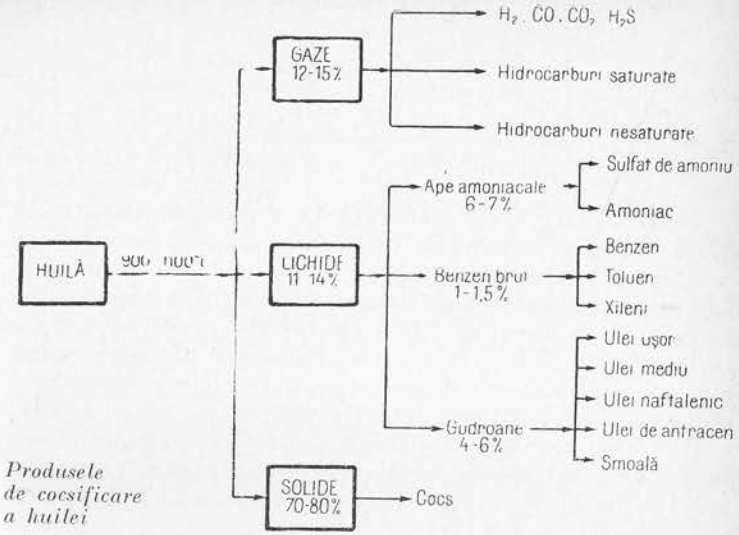
Între materiile prime și produsele finite există o distanță apreciabilă; ea este marcată de o serie de etape distincte, fiecare constituind un punct de transformare, din ce în ce mai valoroasă, a materiei prime. Ținînd seama de diversitatea produșilor finiți, se înțelege că vom vorbi și de o diversitate de semifabricate și respectiv de hidrocarburi aromatice. Pornind de la cărbune, numărul și tipul substanțelor chimice cu structură bine definită crește vertiginos; fiecare dintre ele va fi obținută pe căi specifice, cu metode convenabil alese. De aceea, după ce vom cunoaște cîteva din principalele căi de transformare a materiei prime naturale în produși finiți, vom fi în măsură să lărgim și să completăm schema de mai jos. Să începem deci cu cunoașterea primei etape din schema noastră.

Desprins din zăcămînt și scos din mină, cărbunele este adus la lumina zilei; liniștea sa, ce părea veșnică, este acum definitiv întreruptă. În instalații speciale, el este mai întîi preparat, adică spălat, sortat, uscat etc.



Creșterea numărului de compuși

Pentru o clipă se va odihni iarăși în silozul cocseriei; apoi va urma calea hotărîtă de om. Din siloz, elevatoare grăbite îl duc fără milă la „locul de sacrificiu". Cînd retorta cea mare s-a umplut, este închisă, iar sub pîntecul ei se încinge un foc bun. Sub acțiunea căldurii insuportabile (900 — 1 100°C), cărbunele se desface în cîteva fracțiuni deosebite: gaze și vapori, produse lichide și solide.



Produsele de cocsificare a huilei

Cocsificarea cărbunilor utilizează în special huila și conduce la: produse gazoase (hidrogen, oxid și bioxid de carbon, hidrocarburi inferioare saturate și nesaturate), produse lichide (ape amoniacale, benzen brut, gudron de huilă) și produse solide (cocs metalurgic). Varietatea de produse obținute la cocsificarea huilei poate fi ușor înțeleasă, urmărind schema de mai sus, în care apare și procentul, în greutate, al diferitelor fracțiuni. Interesul față de aceste produse a variat în timp, în funcție de condițiile economice ale vremii, considerîndu-se rînd pe rînd principale fie fracțiunile solide, fie cele gazoase, fie cele lichide. În stadiul actual se tinde, însă tot mai mult, către o valorificare simultană și integrală a tuturor acestor produse, prin chimizarea lor; vorbim deci de o *carbochimie*. Se înțelege deci că o uzină cocsochimică modernă va fi destul de complexă și nu va risipi nimic din comoara minunată căreia îi spunem simplu cărbune.

Se poate observa că benzenul brut constituie o primă sursă de hidrocarburi aromatice. Prin distilarea sa frac-

ţionată se obţin cantităţi variabile de diverşi produşi, după cum urmează:

Benzen	50—70%	Solvent nafta	3—4%
Toluen	10—15%	Combinaţii nesaturate	5—12%
Xileni	2—5%	Compuşi cu sulf	0,4—0,5%
Baze piridice	0,5—0,6%		

Deoarece fracţiunea benzen brut reprezintă numai 1—1,5% faţă de cantitatea de cărbune supusă cocsificării, este uşor de înţeles că această sursă va fi cu totul neîndestulătoare pentru a acoperi necesarul de hidrocarburi aromatice; se va apela deci la cealaltă sursă, mult mai bogată, şi anume gudronul. Aceasta înseamnă procedee şi instalaţii noi, investiţii corespunzătoare, dar progresul nu cunoaşte decît un sens: cel ascendent.

Gudronul recoltat în diverse puncte ale instalaţiei — în barilet, în degudronator — este supus unei prelucrări specifice al cărei rezultat final sînt în special hidrocarburile aromatice.

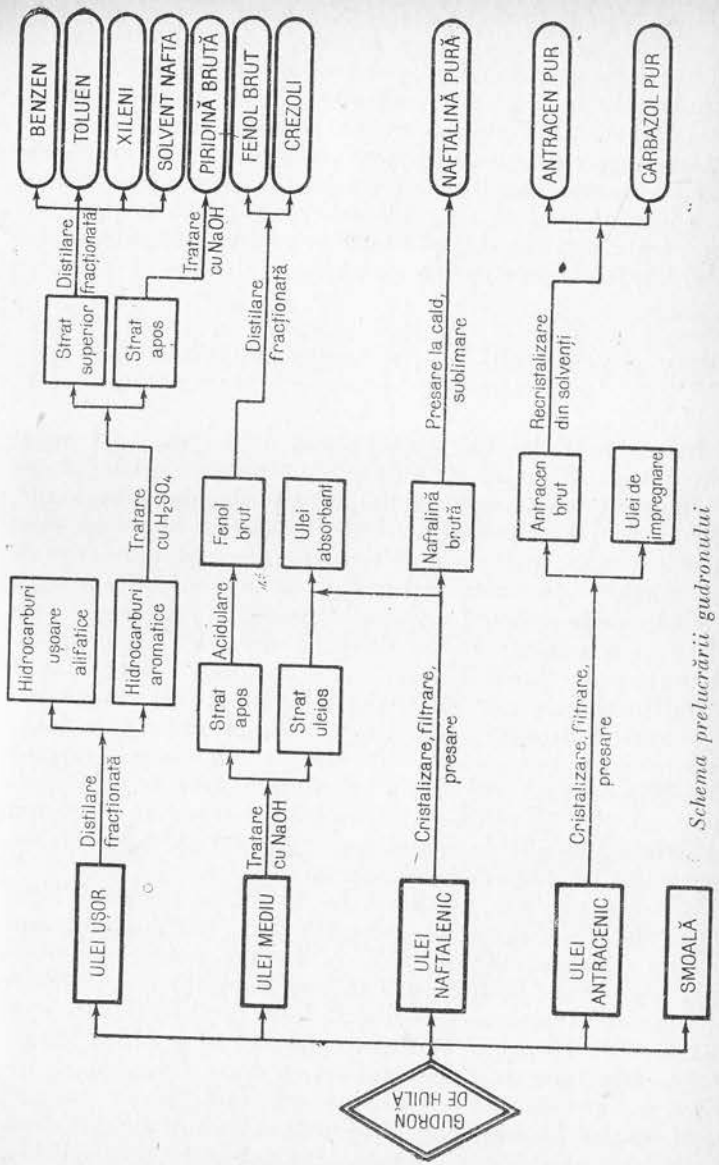
Mai întîi este separat de apa pe care a antrenat-o, prin decantare, centrifugare şi încălzire. Astfel pregătit, gudronul este supus unei distilări fracţionate, prin care se desface în mai multe fracţiuni, după cum urmează:

Produsele obţinute la distilarea fracţionată a gudronului

Fracţiunea	Temperatura de distilare °C	Cantitatea[1] faţă de gudron %
Ulei uşor	pînă la 170	2— 5
Ulei mijlociu sau fenolic	170—230	3—10
Ulei greu sau naftalenic	230—270	6—12
Ulei de antracen	270—360	13—25
Smoală de gudron	peste 360	50—65

[1] variază cu natura cărbunelui utilizat la cocsificare.

Fiecare din aceste fracţiuni (excepţie făcînd smoala) este apoi prelucrată în mod specific pentru a se putea separa substanţe pure. O schemă generală a acestor prelucrări ne va lămuri suficient de bine complexitatea procesului de fracţionare a gudronului. Căutînd şi găsind noi şi noi mijloace de fracţionare, chimiştii au izolat pînă în



Schema prelucrării gudronului

prezent, din gudronul de cărbune, peste 300 de compuși chimici. Dintre aceștia însă, industria de coloranți nu utilizează decît vreo douăzeci, printre care în primul rînd benzenul, toluenul, xilenii, naftalina, antracenul, fenantrenul, carbazolul, fenolul, cresolii, piridina, chinoleina etc.

Natura este destul de zgîrcită cu bogățiile sale și aceasta face ca munca noastră să nu aibă întotdeauna sporul pe care l-am dori. Iată de pildă ce cantități din substanțele enumerate mai sus sînt obținute la prelucrarea integrală a 1000 kg de cărbune de cea mai bună calitate:

Benzen	3,5 kg	Fenantren	0,08 kg
Toluen	1,5 kg	Fenol	0,1 kg
Xileni.....	0,7 kg	Cresoli.....	0,15 kg
Naftalină	2,0 kg	Piridină	0,02 kg
Antracen	0,15 kg	Carbazol	0,02 kg

În ultimele decenii, carbochimia a fost tot mai mult împinsă pe al doilea plan de o nouă ramură producătoare de materii prime industriale: este vorba de *petrochimie*. Producția petrochimică a hidrocarburilor aromatice constituie a doua sursă de materii prime necesare industriei de coloranți, importanța ei mergînd pe o linie ascendentă.

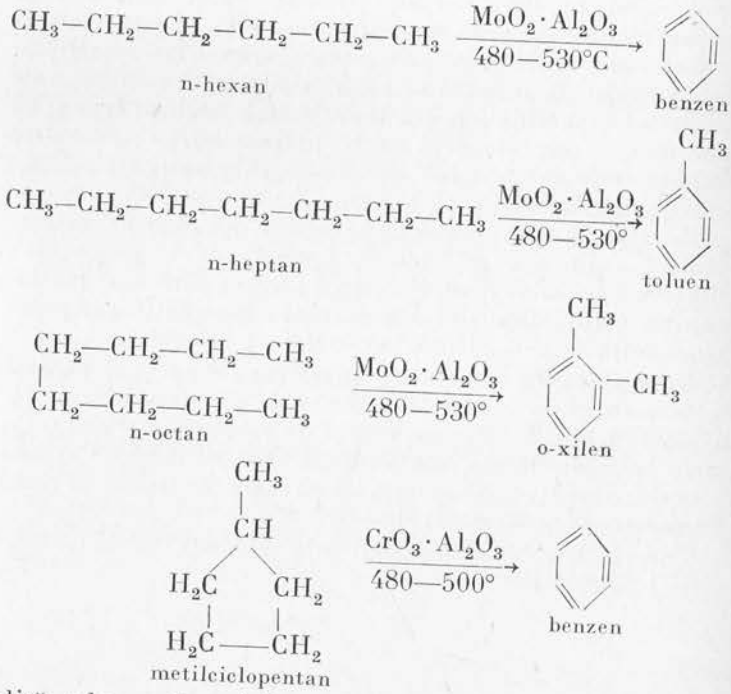
Prelucrarea primară a țițeiului presupune separarea prin distilare a unor fracțiuni utilizate drept combustibil lichid (benzine, petrol lampant, motorine). Fiecare din aceste fracțiuni, ca de altfel și țițeiul brut, sînt amestecuri de diverse hidrocarburi, mai mult sau mai puțin complexe. Separarea hidrocarburilor aromatice (al căror conținut variază cu natura chimică a țițeiului) se face, în principal, pe două căi: a) calea fizică, adică rafinarea cu solvenți; b) calea chimică, de transformare a unor hidrocarburi nearomatice în hidrocarburi aromatice.

Benzina primară, obținută la distilarea țițeiului între 60 și 150° C, conține în medie 10—15% hidrocarburi aromatice (benzen, toluen, xileni). Pentru extragerea acestora benzina se fracționează în trei fracțiuni mai înguste, și anume: o fracțiune care distilă între 60 și 85°C, alta care distilă între 85 și 115° și ultima cuprinsă între 115 și 150°C; prima fracțiune conține benzenul, a doua toluenul și ultima un amestec de xileni. Fiecare fracțiune se tratează apoi separat la minus 30° C cu bioxid de sulf lichid, după procedeul chimistului român L.Edeleanu (1861—1941),

cînd se separă hirocarburile aromatice respective. Ulterior, acestea sînt distilate pentru completa purificare, iar bioxidul de sulf este recuperat și întrebuințat din nou. În afară de bioxid de sulf lichid se întrebuințează și alți solvenți selectivi, ca: acetona (extrage benzenul), metiletilcetona (extrage toluenul), dietilcetona (extrage xilenii) etc.

Calea chimică de obținere a hidrocarburilor aromatice din fracțiuni de petrol se bazează pe proprietatea hidrocarburilor nearomatice (parafinice și naftenice) de a-și modifica structura la temperaturi și presiuni ridicate (400 — 500° C, 30—60 atm) și în prezența diverșilor catalizatori, ca oxizi de crom sau de molibden depuși pe alumină), în sensul transformării lor în hidrocarburi aromatice.

Cîteva exemple ne vor lămuri pe deplin:



adică n-hexanul, o hidrocarbură parafinică, conduce la benzen, n-heptanul și n-octanul, de asemenea hidro-

carburi parafinice, formează toluen și respectiv orto-xilen iar metilciclopentanul, o hidrocarbură naftenică, se transformă în benzen.

Procesul acesta de obținere a hidrocarburilor aromatice din cele parafinice sau naftenice este cunoscut sub denumirea de *aromatizare catalitică* sau *reformare catalitică*.

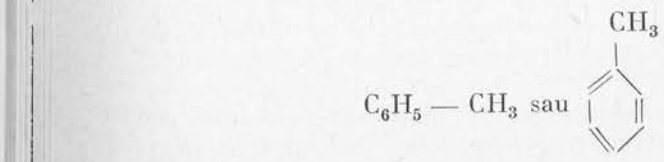
Cum benzinele naturale conțin în medie 85—90% hidrocarburi parafinice și naftenice, rezultă că, datorită punerii la punct a acestor procedee, benzina este o materie primă extrem de importantă pentru sinteza industrială a hidrocarburilor aromatice.

Știind că la distilarea primară a țițeiului se obțin cam 12% benzine cu un conținut de 10—15% hidrocarburi aromatice, rezultă un randament de circa 18 kg de hidrocarburi aromatice, pentru tona de țiței. Dacă se mai adaugă și faptul că fracțiunile grele (motorine și păcură) pot fi transformate în benzine prin cracare termică sau catalitică, randamentul în aromate al petrochimiei va depăși cu mult pe cel al carbochimiei. Nu trebuie însă neglijat faptul că petrochimia nu ne oferă decît hidrocarburile aromatice lichide, cele solide fiind deocamdată „monopolul" prelucrării gudronului de cărbune.

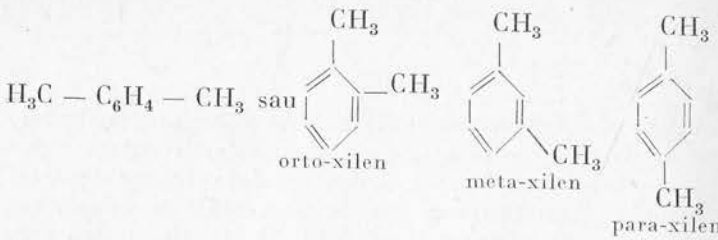
Produșii la care se ajunge pe oricare din căile enumerate sînt, așa cum ne arată schema inițială de la pagina 114 hidrocarburi aromatice. Pentru că acestea sînt „cărămizile" arhitecturii moleculelor de coloranți e bine să facem puțin cunoștință cu ele, chiar într-o formă generală.

Denumirea de aromatice precizează structura acestor hidrocarburi, și anume: este vorba de unul sau mai multe cicluri alcătuite din șase atomi de carbon uniți între ei prin legături simple alternînd cu legături duble. Cel mai simplu compus din această clasă este benzenul a cărui formulă se cunoaște.

Direct înrudit cu benzenul este toluenul sau metil-benzenul cu formula

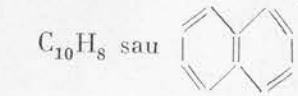


precum și xilenul sau dimetilbenzenul, sub forma celor trei izomeri: orto-meta- și para-,xilen:



În toate aceste hidrocarburi aromatice nu ne apare decît un singur ciclu (nucleu) aromatic sau benzenic; de aceea, ele sînt considerate mononucleare, spre deosebire de altele, ca: naftalina, antracenul, fenantrenul, care sînt polinucleare.

Naftalina comportă două nuclee benzenice, unite între ele și are următoarea formulă:



Înrudiți cu ea ne apar metilnaftalina, dimetilnaftalina și acenaftenul pe care îi formulăm astfel:

Antracenul este o hidrocarbură aromatică cu trei nuclee benzenice și pe care o formulăm ca mai jos

Izomeră cu antracenul este o altă hidrocarbură aromatică, și anume fenantrenul; el are aceeași compoziție,

adică $C_{14}H_{10}$, dar altă structură, pe care o reprezentăm astfel:

Toate aceste substanțe, fie lichide (cele mononucleare), fie solide (cele polinucleare), sînt lipsite de culoare, dar sînt cu totul apte spre a deveni colorate și, mai departe, coloranți. Caracteristica lor fundamentală o constituie existența unui număr ridicat (6,10, 14 etc) de electroni π, a căror prezență este obligatorie pentru structura moleculelor de coloranți.

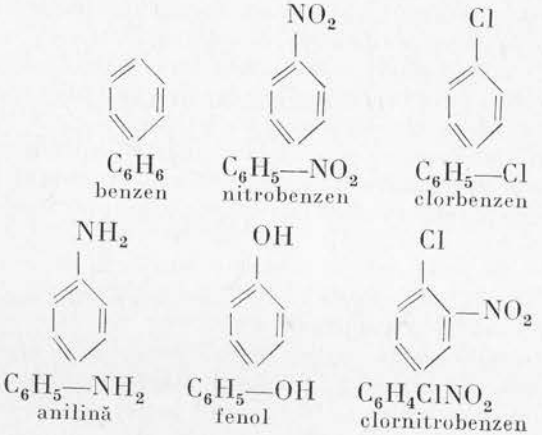
Deși direct interesată în producția de hidrocarburi aromatice, industria de coloranți nu consumă totuși decît abia o treime din producția lor mondială: restul de două treimi au destinații tot atît de importante, ca de pildă: medicamente, fire și fibre sintetice, materiale plastice, explozivi etc.

PRODUȘI INTERMEDIARI

Substanțele de care am vorbit pînă aici — hidrocarburile aromatice — nu pot fi transformate direct în coloranți ci, cu ajutorul anumitor reactivi și pe baza unor metode specifice, ele devin mai întîi produse intermediare. Deosebirea dintre acestea și hidrocarburile de la care se pornește o constituie prezența în molecula lor a așa-numiților substituenți, care le fac apte de noi transformări chimice, menite să ducă în final la realizarea complicatelor molecule de coloranți.

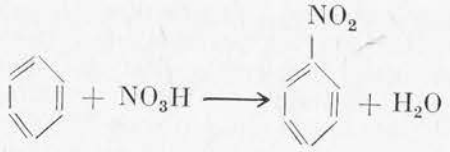
Ne putem, de pildă, imagina, ca o comparație, că moleculele de hidrocarburi aromatice au forma unei sfere; dacă vrem să unim cîteva asemenea sfere, este neapărat necesar ca pe fiecare dintre ele să existe niște „cîrlige" sau ceva asemănător, prin intermediul cărora să se poată realiza un edificiu complex. Rolul acestor cîrlige îl au diverșii substituenți; ei nu sînt altceva decît atomi sau grupări de atomi capabile să se lege de molecula de hidrocarbură, înlocuindu-i de fiecare dată cîte un atom de hidrogen.

Spre exemplu, în formulele de mai jos toți atomii care ne apar în plus față de cei ce alcătuiesc molecula de benzen sînt substituenți, iar substanțele respective sînt chiar produși intermediari.



Din punct de vedere strict chimic, rolul diverșilor substituenți este acela de a mări reactivitatea chimică a hidrocarburii respective.

Se înțelege de la sine că introducerea unui substituent oarecare în molecula unei hidrocarburi reprezintă, de fapt, o reacție chimică, mai simplă sau mai complexă, la care participă pe lîngă hidrocarbura respectivă și un anumit reactiv. Astfel, transformarea benzenului în nitrobenzen, adică introducerea în nucleul benzenic a substituentului denumit nitro, se face prin intermediul reacției ce are loc între benzen și acidul azotic:



Un astfel de tip de reacție poartă numele de reacție de nitrare.

Fiind vorba de un număr mare de produși intermediari necesari, vom discuta, desigur, și de un mare număr de

tipuri de reacții de obținere a lor. Pe baza unor criterii generale, totalitatea acestor tipuri de reacții se pot clasifica în trei mari grupe:

a) reacții prin care se introduc substituenți (unul sau mai mulți) în molecula hidrocarburii aromatice inițiale, de exemplu *nitrarea*, *sulfonarea*, *clorurarea*;

b) reacții care permit modificarea sau chiar înlocuirea substituentului existent în moleculă, de exemplu: *reducerea*, *topirea alcalină*, *alchilarea*, *diazotarea*;

c) reacții care permit modificarea scheletului hidrocarburii inițiale prin mărirea sau micșorarea numărului de atomi de carbon legați direct între ei, de exemplu: *oxidarea*, *condensarea*.

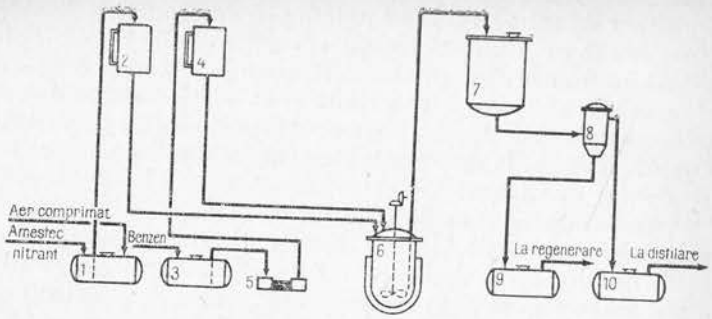
Reacțiile din prima grupă se pot numi *reacții de introducere a substituenților*, iar cele din a doua grupă — *reacții de transformare a substituenților*.

Această clasificare nu este singura posibilă și deci nu este riguroasă. Ea ne oferă însă o orientare pentru urmărirea reacțiilor principale care ne conduc la cei mai de seamă produși intermediari utilizați în industria coloranților.

De multe ori este necesar să se practice succesiv mai multe reacții diferite pentru a se ajunge la produsul intermediar care interesează în obținerea unui anumit colorant.

Pentru a înțelege mai bine complexitatea fabricării produșilor intermediari să examinăm, sub aspectele cele mai esențiale, diversele tipuri de reacții clasificate mai sus.

Nitrarea este, așa cum am văzut mai înainte, reacția de introducere a grupării $-NO_2$ în molecula unei hidrocarburi Agentul chimic capabil să realizeze o astfel de operație este de obicei (la nivel industrial) acidul azotic. Fiind vorba de hidrocarburi aromatice, cercetările experimentale au dovedit că este necesară o concentrație cît mai ridicată a acidului azotic. Deoarece din reacție se formează și apă, care diluează acidul azotic, a apărut necesitatea introducerii în mediul de reacție a unui agent chimic care să rețină apa. Cel mai bun și mai ieftin s-a dovedit a fi acidul sulfuric; vorbim deci de un amestec nitrant sau sulfonitric. În acest caz, reactivul care atacă hidrocarbura nu mai este de fapt acidul azotic ca atare, ci un compus al său cu acidul sulfuric, și anume: sulfatul acid de nitroniu sau $[HSO_4]^-[NO_2]^+$.



Schema instalației de fabricare a nitrobenzenului

1 — rezervor pentru amestec nitrant ; *2* — măsurător pentru amestec nitrant; *3* — rezervor pentru benzen; *4* — măsurător pentru benzen; *5* — pompă pentru benzen; *6* — vas de reacție (nitrator); *7* — vas colector al masei de reacție; *8* — vas separator; *9* — rezervor pentru acidul epuizat; *10* — rezervor pentru nitrobenzen brut

Reacția generală pentru oricare din hidrocarburile aromatice va avea următorul aspect:

$$H_2SO_4 + HNO_3 \rightleftharpoons [HSO_4]^- [NO_2]^+ + H_2O.$$

$$Ar - H + [HSO_4]^-[NO_2]^+ \longrightarrow Ar - NO_2 + H_2SO_4.$$

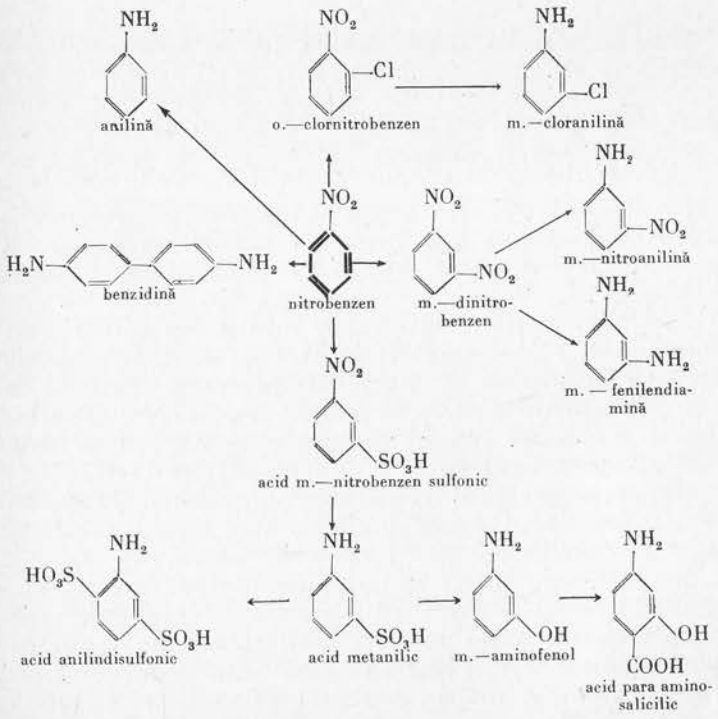
(Prin simbolul Ar — se notează în general o hidrocarbură aromatică oarecare sub formă de radical, ce reprezintă restul de moleculă rămas după îndepărtarea unui atom de hidrogen).

Se obține astfel un produs de nitrare sau nitroderivat corespunzător hidrocarburii de la care s-a pornit. După alegerea condițiilor de lucru (temperatură, cantitate de amestec sulfonitric, timp de reacție) se poate realiza introducerea uneia sau mai multor grupări $-NO_2$ și vom vorbi deci de mononitroderivați sau de polinitroderivați.

Dintre nenumărații nitroderivați aromatici cunoscuți și utilizați să ne oprim puțin atenția asupra celui mai simplu — nitrobenzenul. Industrial, acesta se fabrică într-o instalație relativ simplă, devenită aproape clasică, și al cărui element principal îl constituie vasul de reacție sau nitratorul. Acest vas este confecționat din fontă cu 5—6% siliciu și prevăzut cu manta exterioară pentru răcire sau încălzire (după caz). Masa de reacție este agitată

continuu de un agitator cu palete pentru produsele lichide (benzen, toluen) sau de tip ancoră pentru cele solide (naftalină, antracen). În multe cazuri, acidul epuizat se recondiționează la concentrația inițială și se utilizează iarăși într-un nou ciclu de reacție. Nitrobenzenul rezultat se neutralizează și se spală de urmele de acid și apoi pentru purificare se distilează.

Întrebuințarea nitrobenzenului ca atare, ca și a tuturor celorlalți nitroderivați, este relativ limitată; transformat însă, prin reacții aparținînd celei de a doua grupe din clasificarea făcută mai înainte, conduce la o multitudine de produși intermediari, al căror consum este incomparabil mai mare. Iată, de pildă, numai cîteva din posibilitățile sale de transformare:



Fiecare din aceste substanțe constituie un punct de plecare pentru sinteza unui anumit colorant. Să le enumerăm, în ordinea de pe schemă: anilină, orto-clornitrobenzen, meta-cloranilină, benzidină, meta-dinitrobenzen, meta-nitroanilină, meta-fenilendiamină, acid meta-nitrobenzen-sulfonic, acid metanilic, meta-aminofenol, acid para-aminosalicilic (PAS), acid anilin - disulfonic.

Se poate afirma că reacția de nitrare constituie primul și cel mai important pas în sinteza coloranților, căci și istoric lucrurile s-au desfășurat într-o succesiune identică.

Benzenul, descoperit de Faraday în 1825, a fost transformat în nitrobenzen de Mitscherlich, în 1834; Zinin îl transformă în 1842 în anilină, din care Perkin obține în 1856 moveina. Pentru acest drum au fost necesari 31 de ani; nouă astăzi ne trebuie pentru aceasta numai cîteva ceasuri, dar folosim munca de mai bine de un secol a înaintașilor noștri.

Sulfonarea este reacția prin care se introduce în molecula unei hidrocarburi o grupare sulfonică — SO_3H. Ea este rezultatul interacțiunii dintre hidrocarbura aromatică respectivă și acidul sulfuric concentrat sau mai ales acidul sulfuric fumans. Produșii de reacție avînd caracter acid sînt denumiți acizi sulfonici. Schema generală a reacției de sulfonare este următoarea:

$$Ar - H + H_2SO_4 \longrightarrow Ar - SO_3H + H_2O.$$

Apa formată în reacție diluează acidul sulfuric și micșorează astfel viteza de transformare; acest inconvenient este rezolvat întrebuințînd un exces de acid sulfuric sau un exces de benzen, care prin distilare antrenează apa formată.

Cel mai simplu compus de acest tip este acidul benzensulfonic, obținut prin tratarea vaporilor de benzen cu acid sulfuric concentrat la 160—170° într-un vas de fontă (sulfonator). Apa rezultată din reacție este antrenată de vaporii de benzen; produsul final de reacție este neutralizat și separat sub formă de sare de sodiu.

Este de remarcat că introducerea grupărilor sulfonice într-o moleculă oarecare îi conferă o solubilitate crescută, fie ca atare, fie după transformarea sa în săruri de sodiu; această proprietate condiționează, în bună măsură, folosirea sulfonării în industria de coloranți.

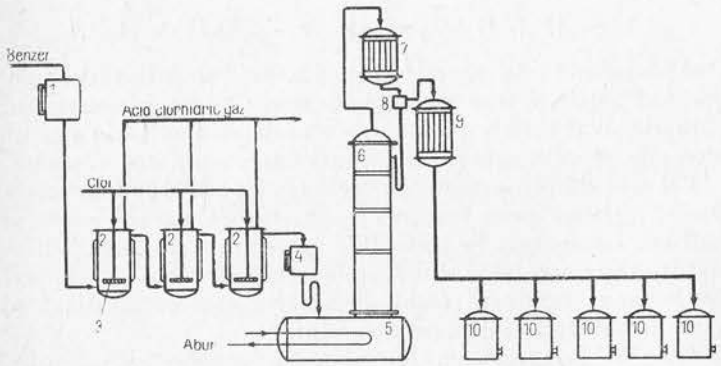
O deosebită importanță prezintă acizii mono-sau polisulfonici derivați de la naftalină, care se obțin într-o varietate apreciabilă și cu destulă ușurință. Ei sînt întrebuințați mai ales în reacții ulterioare, în care gruparea sulfonică este înlocuită de obicei cu grupări OH.

Clorurarea este reacția de înlocuire a unuia sau mai multor atomi de hidrogen dintr-o hidrocarbură cu un număr corespunzător de atomi de clor. Reacția are, în general, următoarea formulare:

$$Ar - H + Cl_2 \longrightarrow Ar - Cl + HCl$$

iar produșii obținuți sînt denumiți derivați cloruraţi. Pentru ca reacția de clorurare a hidrocarburilor aromatice să decurgă cu randamente bune se utilizează anumiți catalizatori, cum sînt fierul, clorura ferică, clorura de aluminiu etc.

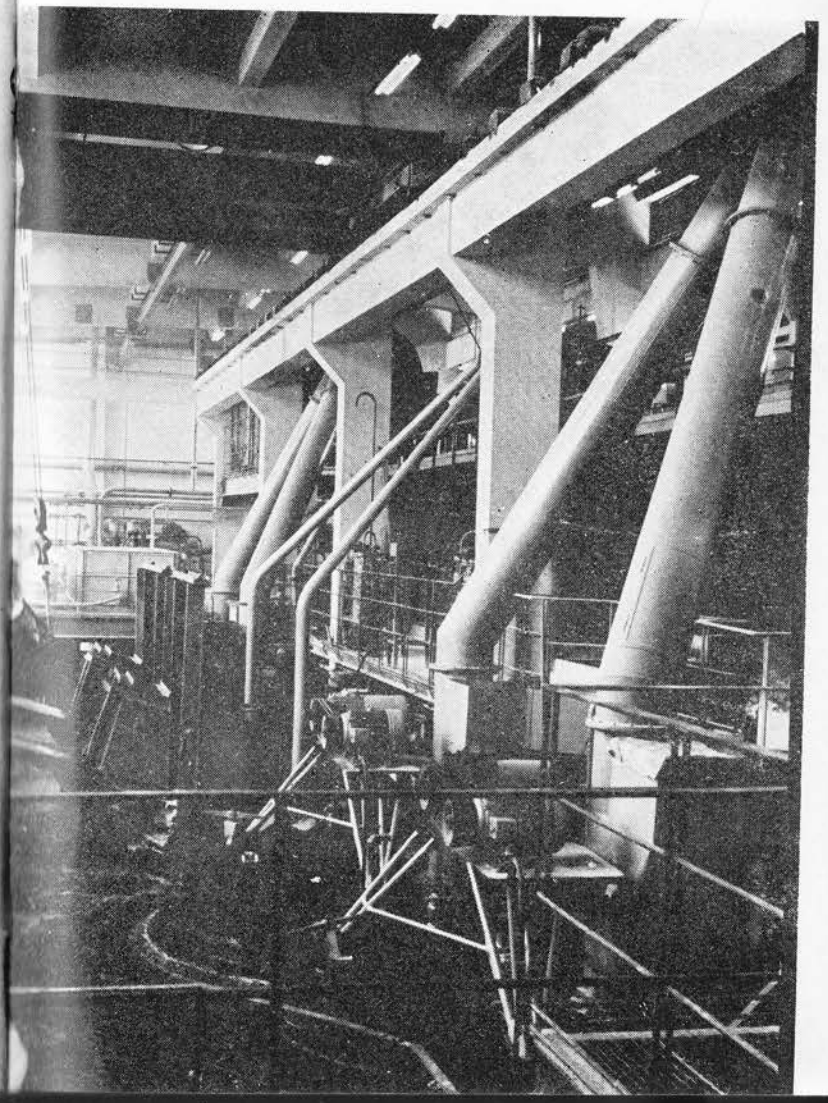
Cel mai simplu compus din această clasă este clorbenzenul; el rezultă din reacția dintre benzen și clorul gazos, care are loc în vase de clorurare (cloruratoare) așezate în serie, umplute cu așchii de oțel și prevăzute cu manta exterioară de răcire. Din reacție rezultă și acid clorhidric care se colectează de la toate cloruratoarele și se trimite la stația de absorbție pentru a fi transformat în soluție.

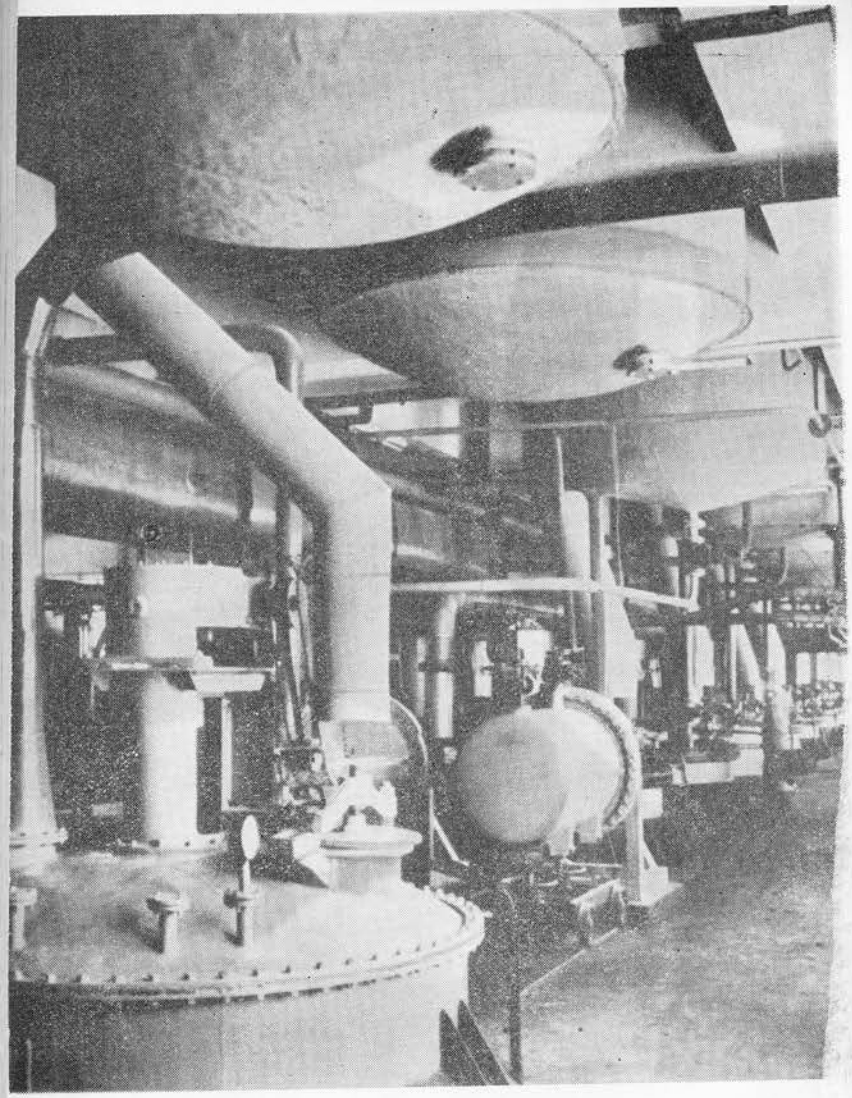


Schema instalației de fabricare continuă a clorbenzenului

1 — măsurător de benzen; *2* — vas de reacție (clorurator); *3* — barbotor pentru clor; *4* — măsurător pentru lichid clorurat; *5* — blazul de distilare; *6* — coloana de distilare; *7* — răcitor pentru reflux; *8* — regulator de reflux; *9* — condensator; *10* — vase de recepție pentru fracțiuni

Instalația de topire alcalină de la Fabrica de coloranți „Colorom" Codlea.



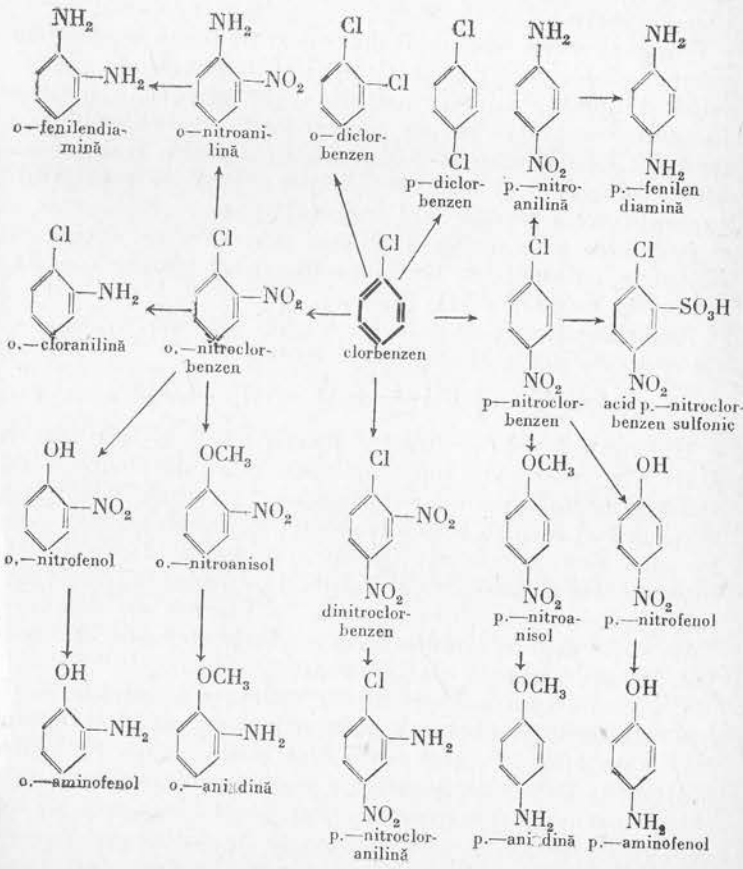


Instalații de diazotare de la Fabrica de coloranți „Colorom" Codle

Masa de reacție sau, mai corect spus, lichidul clorurat, este supus în final unei distilări fracționate pentru separarea totală a clorbenzenului de produșii secundari de reacție (di- și triclorbenzen).

Importanța industrială a clorbenzenului constă în multiplele sale posibilități de transformare, ce au loc fie prin primirea de noi substituenți în ciclul benzenic, fie prin înlocuirea clorului cu alte grupări substituente.

Iată, în limbaj chimic, numai cîteva din aceste posibilități specifice clorbenzenului:



Se observă din această schemă că clorbenzenul mai poate primi încă un atom de clor în ciclul benzenic conducînd, după condițiile de lucru, fie la orto-diclorbenzen, fie la para-diclorbenzen. De asemenea, prin nitrare, poate conduce la orto-nitroclorbenzen sau la para-nitroclorbenzen, fiecare dintre ele generînd noi posibilități. Pe de altă parte, clorul poate fi înlocuit cu alte grupări de atomi ca — NH_2 în orto-nitroanilină sau para-nitroanilină, ca—OH în orto-nitrofenol sau para-nitrofenol, ca—$O.CH_3$ în orto-nitroanisol sau para-nitroanisol, Asemenea derivați pot fi utilizați ca atare, dar adeseori se preferă transformarea lor în aminele respective.

Compușilor din schema de mai sus ar trebui să le adăugăm și pe cei derivați din celelalte hidrocarburi aromatice, adică toluenul, xilenii, naftalina etc. pentru a avea o imagine completă asupra diversității produșilor intermediari. Considerăm însă că, pentru a sesiza frumusețea acestui domeniu și mai ales pentru a înțelege esențialul, exemplificarea făcută este îndestulătoare.

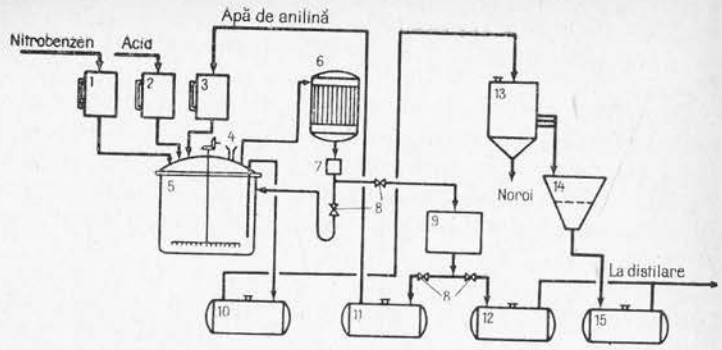
Reducerea este procesul chimic prin care se obține în industria coloranților transformarea unei grupări — NO_2 (nitro) în grupare—NH_2 (amino).

Reacția generală de reducere a unui nitroderivat aromatic oarecare poate fi exprimată astfel:

$$Ar—NO_2 + 6H \longrightarrow Ar—NH_2 + 2H_2O.$$

Hidrogenul necesar acestei reacții poate fi furnizat ca atare, în procedeele industriale de mare amploare, cînd apare și necesitatea unor catalizatori; la scară industrială mai mică el rezultă însă din reacții secundare ce pot avea loc între metale și acizi (fier sau staniu și acid clorhidric), între metale și baze (zinc și hidroxid de sodiu) sau între metale și săruri (aluminiu sau zinc și clorură de amoniu). Vom vorbi deci de o reducere în mediu acid, bazic sau neutru, fiecare variantă oferind avantaje specifice.

Cel mai important produs de reducere a nitroderivaților este anilina, obținută prin reducerea nitrobenzenului într-o instalație a cărei schemă se poate vedea în figura alăturată. În vasul de reacție (reductorul) se introduce nitrobenzenul, strunjitură de fier, acid clorhidric și apă sau, mai convenabil, apă amestecată cu anilină (așa numita



Schema instalației de fabricare a anilinei

1 — măsurător pentru nitrobenzen; *2* — măsurător pentru acid; *3* — măsurător pentru apa de anilină; *4* — gură de umplere cu fier, var, sare; *5* — vas de reacție (reductor); *6* — refrigerent cu reflux; *7* — vizor de control; *8* — ventile de trecere; *9* — vas colector pentru anilină și apă; *10* — vas colector pentru anilina sifonată; *11* — vas colector pentru apa de anilină; *12* — vas colector pentru anilina condensată; *13* — vas de separare; *14* — filtru pîlnie; *15* vas colector pentru anilina filtrată

apă de anilină). Conținutul reductorului se aduce la fierbere și se agită continuu. Vaporii de apă și de anilină sînt condensați într-un refrigerent cu reflux și lichidul rezultat este readus în vasul de reacție. După ce reducerea a avut loc în reductor se introduce var stins pentru precipitarea sărurilor de fier și neutralizarea acidului. În aceste condiții, masa de reacție din reductor se separă în două straturi: la partea inferioară a vasului anilina și noroiul de săruri, iar în partea superioară un strat apos conținînd o cantitate apreciabilă de anilină dizolvată (apa de anilină). Pentru a realiza o separare cît mai bună a anilinei din masa de reacție se mai adaugă și sare de bucătărie.

Conținutul reactorului — anilina brută, apa de anilină și noroiul de săruri — se separă și se prelucrează în mod corespunzător. Din apa de anilină se extrage cea mai mare parte a anilinei, restul păstrîndu-se pentru o nouă fabricație. Noroiul de săruri este prelucrat la rîndul său în scopul obținerii pigmenților de fier, a căror culoare variază de la galben pînă la roșu, mărindu-se astfel rentabilitatea procesului. În fine, anilina brută este

trimisă, pe conducte, la stația de distilare, unde se desparte de diferitele impurități, devenind baza producției de coloranți.

Procedee mult mai moderne de lucru prevăd tratarea nitrobenzenului în stare de vapori cu hidrogen, în prezența unor catalizatori de cupru depus pe silice, la temperatura de 350—370°C. Se obține pe această cale, cu randamente excelente, un produs (anilina) deosebit de pur și mult mai rentabil.

Derivații di- sau trinitrici (conținînd două sau trei grupări — NO_2) pot fi supuși unei reduceri parțiale, realizată mai ales cu ajutorul sulfurilor alcaline. În cazul dinitrobenzenului, produsul de reacție este nitroanilina sau, dacă este vorba, în general, de un nitroderivat oarecare — nitroamina respectivă.

Importanța anilinei și în general a aminelor aromatice este primordială pentru industria coloranților, căci peste 60% din producția mondială este consumată aici; dar anilina constituie materie primă industrială și pentru alte sectoare, ca acela al medicamentelor, al antidetonanților, al stabilizatorilor pentru explozivi, al agenților de vulcanizare, al fibrelor și firelor sintetice, al maselor plastice etc.

Astfel anilina, produsul de reducere al nitrobenzenului, este prezentă aproape în toate realizările mari ale chimiei organice, de la coloranți, reprezentanții ei cei mai vechi, pînă la masele plastice, reprezentanții cei mai noi.

Topirea alcalină constituie procesul de transformare a acizilor sulfonici în derivați denumiți fenoli (provenind de la benzen și omologi) sau naftoli (de la naftalină și omologi). Din punct de vedere chimic are loc o înlocuire a grupării $-SO_3H$ cu o grupare $-OH$, care se realizează topind, la 300—320°C, produsul inițial cu sodă caustică (de unde și denumirea metodei). Pentru a se realiza un mediu de reacție omogen se lucrează nu cu acizii sulfonici ca atare, ci cu sărurile lor de sodiu; din această cauză nu se obține direct fenol, ci sarea sa de sodiu, adică fenolatul de sodiu. Ecuația chimică a procesului este următoarea:

$$Ar-SO_3Na + 2\,NaOH \longrightarrow Ar-ONa + Na_2SO_3 + H_2O.$$

Din reacție, așa cum se observă, rezultă ca produse secundare, alături de apă, și sulfitul de sodiu, utilizat, între altele, în tehnica fotografică.

Soluția de fenolat este apoi tratată cu bioxid de sulf sau bioxid de carbon, obținîndu-se astfel fenolul brut, care este trimis la stația de distilare în scopul purificării sale.

Obținerea industrială, pe această cale, a fenolului se practică într-o instalație al cărei element principal este vasul de reacție. După topirea reactanților în acest vas (15—20 min), conținutul său este dizolvat în apă și supus centrifugării; are loc separarea, în cea mai mare parte, a sulfitului de sodiu sub formă de cristale. Soluția de fenolat, după ce este supusă unei cristalizări suplimentare a sulfitului de sodiu, este tratată cu bioxid de sulf; are loc o nouă reacție ale cărei produse sînt fenolul și iarăși sulfitul de sodiu și pe care o scriem:

$$2C_6H_5-ONa + SO_2 + H_2O \longrightarrow 2\,C_6H_5-OH + Na_2SO_3.$$

Soluția de sulfit de sodiu este separată de fenolul brut, care urmează a fi supus distilării.

În mod similar, din acizii sulfonici ai naftalinei se pot obține naftolii corespunzători.

Ca urmare a multiplelor sale utilizări, fenolul este produs astăzi mai puțin pentru industria de coloranți, cît mai ales pentru diverse alte fabricații ale industriei chimice organice.

Alchilarea sau alcoilarea este operația care are ca scop înlocuirea unui hidrogen dintr-o grupare — OH fenolică sau dintr-una aminică — NH_2 cu un radical hidrocarbonat. Alchilarea, modificînd reactivitatea unor asemenea grupări fără a afecta restul moleculei, se manifestă în colorantul final prin îmbunătățirea unor anumite proprietăți, ca: solubilitate, strălucire, soliditate și uneori chiar prin schimbarea nuanței.

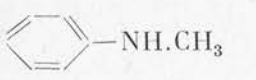
Reactivii cu care se realizează asemenea transformare sînt clorurile sau sulfații de alchil, ca de exemplu: clo rura

de metil sau de etil, sulfatul de metil sau de etil. Se mai

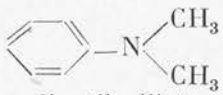
$CH_3 - Cl$,	$C_2H_5 - Cl$,	$SO_4(CH_3)_2$,	$SO_4(C_2H_5)_2$
clorură de metil	clorură de etil	sulfat de metil	sulfat de etil

poate utiliza și un amestec de alcool metilic sau etilic cu un acid mineral.

Printre derivații mai importanți obținuți în acest mod se pot cita metilanilina și mai ales dimetilanilina sau chiar produșii etilați



metilanilină



dimetilanilină

Reacția se desfășoară mai ușor în cazul fenolilor făcînd să reacționeze fenolatul de sodiu cu o clorură de alchil oarecare, ecuația chimică generală a unui astfel de proces fiind:

$$Ar - ONa + CH_3 - Cl \longrightarrow Ar - O.\ CH_3 + Na\,Cl.$$

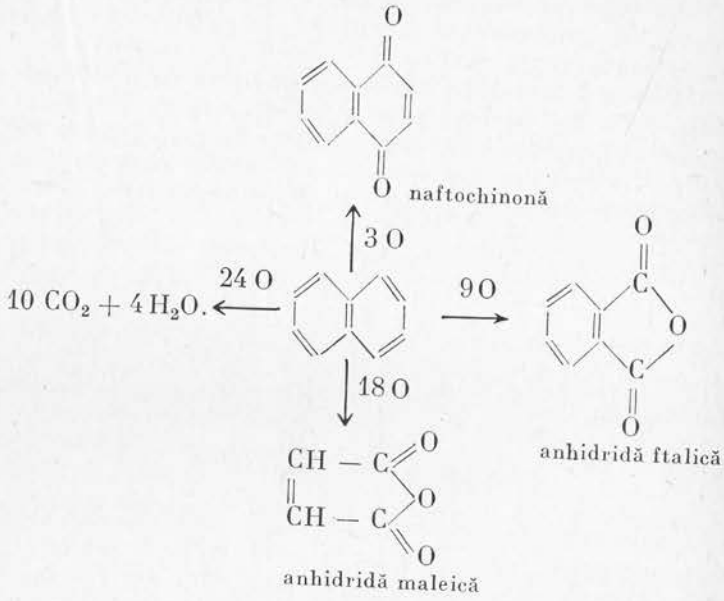
Se obțin astfel substanțe denumite eteri aromatici sau mai exact metoxi - compuși, utilizați în sintezele multor coloranți.

Oxidarea constituie procesul opus reducerii, deoarece are ca scop înlocuirea unuia sau mai multor atomi de hidrogen dintr-o hidrocarbură, cu o grupare conținînd în ea oxigen. De asemenea numim oxidare transformarea unei grupări cu un anumit conținut de oxigen într-alta mai bogată în oxigen.

Agenții de oxidare sînt foarte numeroși, dar, fără a intra în amănunte, vom aminti că pentru diverse scopuri urmărite de industria de coloranți se pot oxida hidrocarburile aromatice fie cu oxigen în prezența catalizatorilor de vanadiu, fie cu acid azotic în anumite condiții, fie chiar cu sulf în prezența vaporilor de apă — ceea ce constituie cel mai modern procedeu de oxidare a toluenului.

Un exemplu de reacție de oxidare practicată la scară industrială este oxidarea naftalinei. După condițiile de

lucru, acesta se poate transforma în mai mulți compuși după cum urmează:



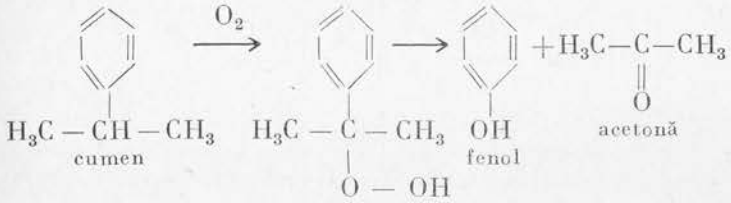
Astfel, după cantitatea de oxigen cu care sînt amestecați vaporii de naftalină se poate obține naftochinonă, anhidridă ftalică sau anhidridă maleică sau, în fine, apă și bioxid de carbon. Dintre aceste produse importanță deosebită prezintă anhidrida ftalică.

Procesul său de producție presupune următoarele faze: prepararea amestecului de vapori de naftalină și aer, oxidarea naftalinei, condensarea produselor de oxidare și purificarea, prin distilare, a anhidridei ftalice.

Instalația industrială de obținere a anhidridei ftalice înglobează utilajele necesare, cu excepția celor pentru distilare. Naftalina în stare de vapori este adusă într-o cameră de amestec, de unde împreună cu aerul intră într-un reactor tubular, în care se găsește, drept catalizator, pentoxid de vanadiu (V_2O_5) încălzit la 400—450°C. Produșii de oxidare, în stare de vapori, trec într-o serie de

condensatoare, unde se răcesc succesiv la temperaturi din ce în ce mai coborîte. Puritatea anhidridei ftalice scade, o dată cu coborîrea temperaturii de condensare, de la primul condensator pînă la ultimul, în care este cel mai puțin pură.

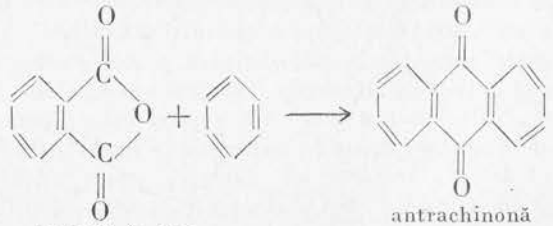
Un proces de oxidare interesant și demn de a fi menționat este cel pe care îl suferă hidrocarbura denumită cumen în prezența oxigenului din aer în mediu apos. Se obține intermediar hidroperoxid de cumen, care apoi se descompune în fenol și acetonă, după ecuația:



Condensarea constituie tipul cel mai complicat de reacții ale compușilor organici. Prin intermediul ei se realizează noi compuși cu structură mai complicată decît a celor de la care s-a plecat, deoarece se stabilesc noi legături chimice între atomi aparținînd unor molecule diferite.

De obicei, din procesele de condensare se elimină ca produse secundare molecule simple (apă, acid clorhidric etc.), după natura reactanților.

Un exemplu de condensare utilizată în industria coloranților este reacția dintre anhidrida ftalică și benzen, al cărei produs este antrachinona:



Reacția este catalizată de clorura de aluminiu și se desfășoară la o temperatură ce crește într-un regim determinat de la 30 pînă la 60°C. Produsul rezultat constituie baza unei largi producții de coloranți, și anume a coloranților antrachinonici. El poate fi obținut și printr-un procedeu de mai mică aplicabilitate industrială, cel de oxidare a antracenului, care necesită însă o puritate avansată greu de realizat. În felul acesta, antracenul devine prea scump și procedeul nerentabil.

Trebuie menționat, de altfel, că reacția de condensare constituie una din principalele căi de realizare nu numai a produșilor intermediari, dar mai ales a moleculelor de coloranți, de aceea vom reveni asupra ei la timpul cuvenit.

Deși foarte vastă, fabricația de produși intermediari constituie abia un pas în sinteza coloranților. Ea realizează astăzi peste 2 000 de produse individuale într-o cantitate de peste 1,5 milioane de tone anual.

Cu produșii intermediari începem fabricarea coloranților, căci ei sînt ca piesele unui joc „mecano": o mînă pricepută și o minte cu oarecare fantezie realizează din ei cele mai curioase montaje. Cu migală și pasiune, cu îndrăzneală și pricepere, chimistul mînuiește aceste „piese" construind arhitecturile bizare pe care le numim molecule de coloranți. Din cei 2 000 de produși intermediari obținem peste 50 000 de coloranți. Cum? Să încercăm să aflăm...

CUM SE FABRICĂ UN COLORANT

Locul de naștere al oricărui colorant este laboratorul chimistului. Aici, cercetătorul, cunoscînd legile transformărilor chimice, îmbină în cele mai curioase moduri produșii intermediari, realizînd o nouă structură, o nouă culoare. Ideea — la început numai probabilitate — devine cu încetul realitate. Prin muncă ea capătă viață, în eprubetă, în pahar, în balon...

Un precipitat, o pulbere, cîteva cristale mărunte pot însemna mult sau... nimic. Structura presupusă trebuie confirmată prin analize. Dacă rezultatul lor este cel așteptat, colorantul obține „certificatul de naștere". În multe cazuri, acest certificat este chiar brevetul de invenție,

menit, între altele, să protejeze o eventuală fabricaţie industrială.

Spunem eventuală, deoarece nu orice descoperire a laboratorului devine şi industrie. Pentru a fi fabricat, colorantul trebuie să îndeplinească anumite condiţii, să aibă anumite *proprietăţi tinctoriale*. Acestea se referă la capacitatea sa de a vopsi, de a fi rezistent la acţiunea diverşilor agenţi chimici (apă, sodă, săpun, acizi) sau fizici (lumină, căldură, frecare). De aceea, colorantul este supus unor minuţioase examene, ale căror rezultate se concretizează sub formă de note de la 1 pînă la 8. Dacă notele obţinute sînt destul de mari, iar preţul materiilor prime suficient de scăzut, colorantul va trece în fabricaţia industrială; în caz contrar, el rămîne doar o cucerire ştiinţifică. Aşa se explică de ce din cei peste 50 000 de coloranţi descoperiţi, noi nu fabricăm industrial decît vreo 5 000.

Astăzi, munca de cercetare ştiinţifică în acest domeniu duce anual la descoperirea şi caracterizarea a 150—200 de noi coloranţi, dar adeseori trec mai mulţi ani pînă ce se realizează o fabricaţie nouă.

Din eprubete sau din balonul cercetătorului din laborator abia dacă rezultă cîteva grame de colorant; consumul cere însă sute şi mii de tone. Pentru aceasta, chimistului îi vin în ajutor proiectanţi şi ingineri, maiştri şi tehnicieni, sudori şi zidari, arhitecţi şi economişti, unindu-şi eforturile în vederea unui scop unic: fabricaţia industrială.

Priceperea tuturor este pusă în slujba transformării eprubetei în cisternă, a paharului în cadă, a lămpii de gaz în cuptor, a tuburilor de sticlă în gigantice conducte de oţel. Sub mîinile lor, ideea din laborator devine proces industrial, amplificînd totul de sute de mii de ori.

În uzină vom găsi depozite şi silozuri, bazine şi rezervoare, autoclave şi filtre, gheaţă şi abur, conducte şi vase de reacţie, pompe şi agitatoare şi multe alte asemenea utilaje. Toate trebuie să fie astfel înlănţuite, încît să creeze condiţiile optime unirii, în modul indicat, a diferiţilor produşi intermediari.

Dar pentru a ne da mai bine seama de legătura dintre laborator şi uzină să urmărim pe cîteva exemple munca depusă de fiecare pentru obţinerea coloranţilor.

În 1875, chimistul german H. Caro, după o muncă susţinută, descoperea primul colorant de tip azotic, denumit şi astăzi *crisoidină*. Pentru prepararea lui, Caro propunea următorul mod de lucru:

O cantitate de 5 g de anilină se dizolvă în 18 g de acid clorhidric concentrat şi 350 g de apă. Se răceşte la 0°C cu 150 g de gheaţă introdusă direct. Se picură, agitînd continuu, o soluţie de 4,1 g azotit de sodiu în 25 g de apă. Soluţia de „sare de diazoniu" formată se toarnă într-o altă soluţie de 6,3 g meta-fenilendiamină în 84 g de acid clorhidric 10%, răcită şi ea la 0°. Lichidul se colorează portocaliu. Se continuă agitarea şi după două ore se introduc 70 g de sare fin pulverizată. Se încălzeşte apoi la fierbere pentru a cristaliza colorantul. Se filtrează în pîlnie şi se usucă la 50—60°C. Se obţin... 8,5 g de colorant.

În cărţile de specialitate, principiul acestei sinteze este rezumat la o simplă frază: diazotarea anilinei şi cuplarea ei cu meta-fenilendiamina.

E momentul să facem cunoştinţă cu două noţiuni noi: *diazotare* şi *cuplare*. Ele reprezintă de fapt două tipuri de reacţii care stau la baza preparării celei mai numeroase clase de coloranţi, şi anume cei de tip azoic. De aceea merită să ne oprim puţin asupra lor.

Diazotarea este o reacţie specifică de transformare a aminelor în săruri de diazoniu cu ajutorul acidului azotos. Global, ea ar putea fi formulată în felul următor:

$$Ar - NH_2 + ONOH \longrightarrow Ar - \underset{|}{\overset{}{N}} \equiv N + H_2O.$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad OH$$

Din punct de vedere practic, lucrurile nu mai stau tot aşa de simplu, deoarece trebuie să ţinem seama de anumite particularităţi.

În primul rînd, acidul azotos este destul de nestabil în stare liberă şi de aceea nu putem lucra cu el în mod direct. Va trebui deci să utilizăm o sare a lui, azotitul de sodiu, din care să-l preparăm, chiar în mediul de reacţie, cu ajutorul unui alt acid, de exemplu clorhidric sau sulfuric.

Va avea loc deci o reacție pe care o putem reprezenta astfel:

$$ONONa + HCl \longrightarrow ONOH + NaCl$$

Pentru a participa eficient la reacția de diazotare, acidul azotos trebuie să vină în contact cu amina chiar în momentul în care el se formează. Aceasta înseamnă că amina supusă diazotării trebuie să se afle dizolvată în mediul în care are loc reacția dintre azotitul de sodiu și acidul clorhidric. Acesta este însă un mediu apos în care, de regulă, aminele nu sînt solubile. De aceea, în al doilea rînd, va trebui găsită o cale convenabilă pentru a face amina solubilă în apă. În acest scop ne vin iarăși în ajutor acizii minerali — clorhidric sau sulfuric.

Tratînd o amină cu un acid mineral se formează o sare (clorhidrat sau sulfat) a aminei respective, sau în formule:

$$Ar - NH_2 + HCl \longrightarrow Ar - NH_2 \cdot HCl.$$

Sărurile astfel formate sînt întru totul solubile în apă și servesc, din acest motiv, la realizarea reacției de diazotare. Sub formă de clorhidrat, amina reacționează normal cu acidul azotos, conducînd la o sare (clorură) de diazoniu:

$$Ar - NH_2 \cdot HCl + ONOH \longrightarrow Ar - \underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle |}{N \equiv N}} + 2\,H_2O.$$

Acest nou compus, clorura de diazoniu, are o reactivitate chimică dintre cele mai mari, putînd participa la multe tipuri de transformări chimice; din punctul nostru de vedere, importantă este numai una singură.

Cuplarea este procesul chimic ce are loc între o sare de diazoniu și o amină aromatică sau un fenol, ducînd la formarea unui produs care este de fapt un colorant azoic. Legînd între ele cele două procese — diazotarea și cuplarea — vom vorbi la prepararea unui colorant azoic de o componentă de diazotare și de o componentă de cuplare. Prima nu poate fi decît o amină (în cazul nostru, aromatică), iar a doua poate fi sau o amină (tot aromatică), sau un fenol.

Componenta de cuplare trebuie, desigur, adusă și ea în soluție, problema rezolvîndu-se fie cu ajutorul acizilor minerali, pentru cazul aminelor, fie cu ajutorul hidroxidului de sodiu pentru cazul fenolilor.

Utilizînd o componentă de cuplare aminică, reacția de formare a unui colorant oarecare poate fi formulată astfel:

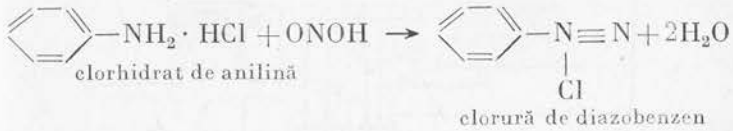
$$Ar - \underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle |}{N \equiv N}} + Ar - NH_2 \rightarrow Ar - N = N - Ar - NH_2 + HCl.$$

Este ușor de observat că produsul obținut este un colorant azoic, deoarece conține în molecula sa gruparea cromoforă azo ($-N=N-$), iar auxocromul său este în acest caz o grupare aminică ($-NH_2$).

Alegînd cele mai diferite componente de diazotare și cele mai variate componente de cuplare, vom putea obține o largă gamă de coloranți azoici de cele mai diverse culori și nuanțe.

Întorcîndu-ne la crisoidina lui Caro, vom înțelege acum, cu ușurință, prin ce succesiune de reacții se poate ajunge la ea. Astfel anilina este transformată mai întîi în clorhidrat.

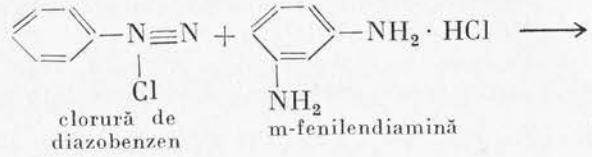
Acesta reacționează cu acidul azotos, format în mediul de reacție din azotitul de sodiu și acidul clorhidric, conducînd la clorura de diazobenzen:



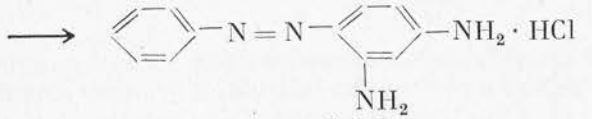
Componenta de cuplare pentru această sinteză este meta-fenilendiamina.

Făcînd să reacționeze clorura de diazobenzen, preparată separat, cu m-fenilendiamina se obține, în ultima fază

a procesului, colorantul urmărit, respectiv crisoidina, sau:



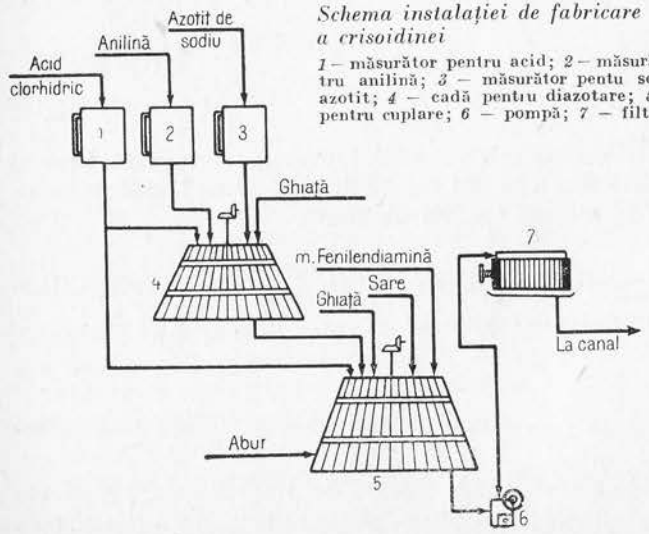
clorură de diazobenzen — m-fenilendiamină



crisoidină

Separarea finală a colorantului din mediul de reacție se face cu sare obișnuită (NaCl) care, fiind mult mai solubilă în apă decît colorantul, realizează precipitarea acestuia.

Industrial, crisoidina s-a fabricat la un an după descoperirea sa, adică în 1876 și nu în Germania, ci în Anglia. Transpunerea la scara marii producții a trebuit să țină



Schema instalației de fabricare a crisoidinei

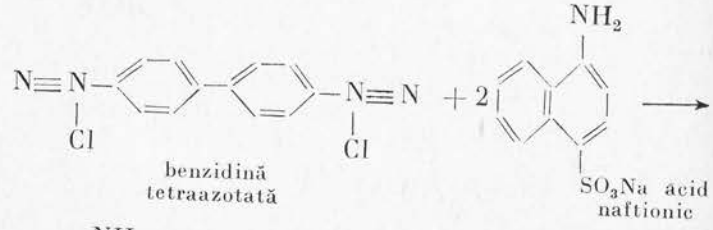
1 — măsurător pentru acid; *2* — măsurător pentru anilină; *3* — măsurător pentu soluție de azotit; *4* — cadă pentru diazotare; *5* — cadă pentru cuplare; *6* — pompă; *7* — filtru presă.

seama de toate problemele abordate mai sus, ca și de încă multe altele, nediscutate de noi aici. De aceea, în schema industrială pe care o prezentăm sînt prevăzute exact aceleași operații ca și în rețeta de laborator, deosebindu-se numai prin cantități.

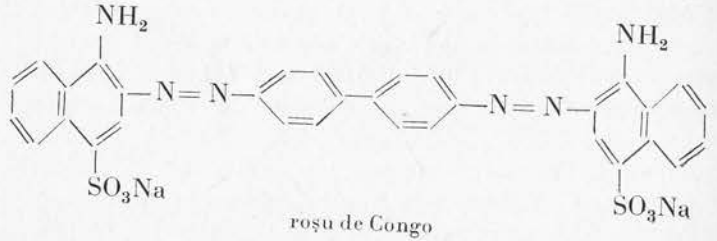
Crisoidina și-a găsit multe întrebuințări, vopsind în portocaliu bumbac, piele, iută, grăsimi și uleiuri. Ea se fabrică și astăzi într-o cantitate de circa 200 t anual.

Dacă se pornește de la o componentă de diazotare care conține două grupări aminice ($-NH_2$), acestea pot fi diazotate fiecare, oferind apoi la cuplare două puncte de legătură; rezultatul va fi o structură mai complicată, care însă se va traduce printr-o culoare mai rezistentă, mai vie, mai frumoasă. Unul dintre cele mai tipice exemple de acest gen este chiar primul colorant din această serie (a coloranților disazoici), descoperit de P. Böttiger în 1884 și denumit *roșu de Congo*.

Obținerea acestuia se face pornind de la benzidină, care se diazotează la ambele grupări aminice, iar sarea de diazoniu rezultată se cuplează cu acid naftionic după cum urmează:



benzidină tetraazotată — SO_3Na acid naftionic



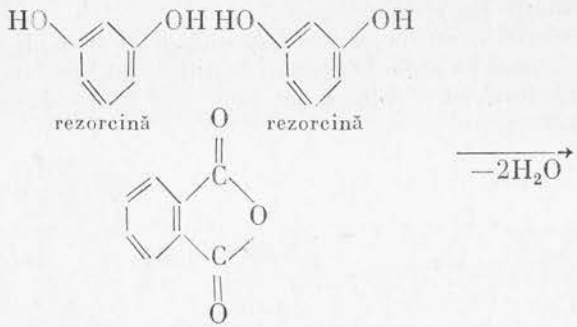
roșu de Congo

Pentru calitățile sale deosebite, acest colorant se fabrică și astăzi, într-o cantitate de aproape 1 000 t anual.

Așa cum se știe, în afară de coloranți azoici (asupra cărora vom mai reveni), în industrie se mai fabrică și mulți alții rezultați în urma practicării unor reacții deosebite de cele de diazotare și cuplare, deoarece produșii intermediari se pot uni între ei și pe alte căi.

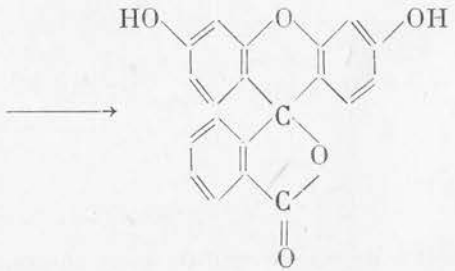
Să încercăm, de pildă, să obținem un colorant cum este *fluoresceina*, descoperită de Baeyer în 1871. Dacă privim formula sa structurală, vom înțelege că, deoarece lipsește cromoforul azo (—N=N—), nu mai putem vorbi de un colorant azoic; vom vorbi de astădată de un alt tip de coloranți, și anume de cel xantenic, căruia îi aparține și fluoresceina.

Ea rezultă dintr-o reacție de condensare ce are loc între anhidrida ftalică și rezorcină, care se poate reprezenta, în stil chimic, astfel:



rezorcină rezorcină

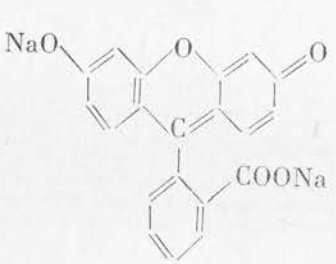
anhidridă ftalică



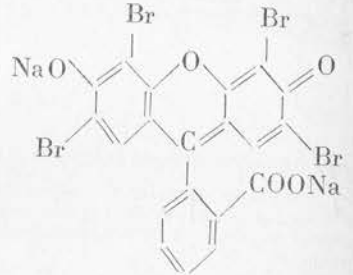
fluoresceina

Reacția reprezintă de fapt unirea directă a doi produși intermediari pe calea condensării. Ea se desfășoară la o temperatură de circa 200°C, cînd cei doi componenți se topesc. Pentru a o favoriza se introduce și un agent chimic, care reține apa formată, adică un dezhidratant. În acest scop se utilizează fie acidul sulfuric, fie clorura de zinc anhidră.

Fluoresceina este un colorant slab pentru fibrele textile, în schimb colorează în verde-fluorescent masele plastice. Sub forma sării de sodiu, cînd este denumită *uraninâ*



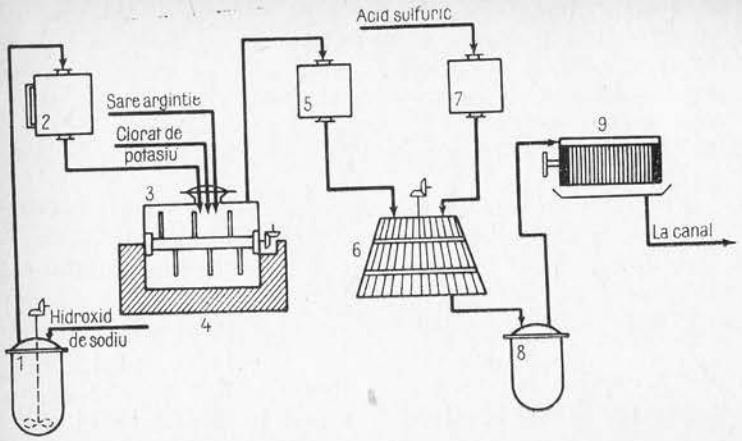
uraninâ



eozinâ

este utilizată la urmărirea cursurilor de apă subterane, deoarece culoarea sa persistă chiar la diluări de ordinul 1: 40 000 000 în apă. Cu ajutorul ei s-a putut stabili, în 1877, legătura subterană dintre Dunăre și Rin, colorația uraninei fiind sesizată într-un afluent al Rinului la 60 de ore după introducerea ei într-o scurgere a Dunării, la Immendingen.

Printr-o altă reacție, cu care am făcut cunoștință mai înainte (vezi clorurarea), se poate transforma uranina într-un frumos colorant roșu denumit *eozină*. Pentru aceasta este suficient să o tratăm cu brom în soluție alcoolică. Dacă în loc de brom utilizăm iod, rezultă un colorant identic, dar care conține patru atomi de iod în locul celor de brom și care este denumit *eritrozină*. Pe lîngă utilizarea textilă, atît eozina, cît și eritrozina și-au găsit importante aplicații în tehnica fotografică, prima fiind sensibilizator, cealaltă stabilizator al emulsiilor fotosensibile.



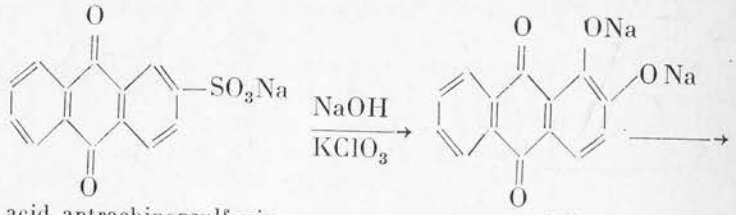
Schema instalației de fabricare a alizarinei

1 — vas pentru hidroxid; *2* — măsurător pentru hidroxid; *3* — autoclav de oțel; *4* — cuptor cu baie de ulei; *5* — colector pentru topitură; *6* — cadă pentru separarea alizarinei; *7* — măsurător pentru acid sulfuric; *8* — monte-jus; *9* — filtru presă.

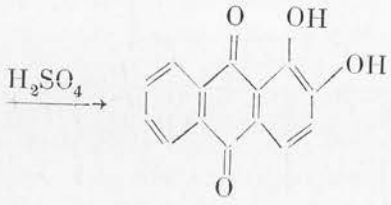
Ca și reacțiile de diazotare și cuplare, și reacția de condensare are o largă aplicabilitate în fabricarea coloranților; numărul exemplelor care să confirme această afirmație s-ar putea înmulți foarte mult, dar nu acesta este scopul nostru. De reținut este faptul că ele sînt procese fundamentale în sinteza organică și dacă au fost aplicate la început numai în sinteza coloranților, cu timpul au condus și la multe alte produse de sinteză.

Cu aceste reacții, arsenalul de metode utilizate în producerea coloranților nu s-a epuizat, căci se pot practica și diverse combinări ale unor reacții din cele cu care am făcut cunoștință. Un astfel de exemplu ni-l oferă fabricarea industrială a alizarinei. Dacă se sulfonează antrachinona se obține, alături de produși secundari, acidul antrachinonsulfonic, a cărui sare de sodiu este denumită în tehnică sare argintie. Prin topire alcalină, combinată cu o oxidare, acesta trece în sarea de sodiu a alizarinei, care cu acid

sulfuric eliberează colorantul. În formule, aceste operații ne apar astfel:



acid antrachinonsulfonic — sarea deNa a dioxiantrachinonei



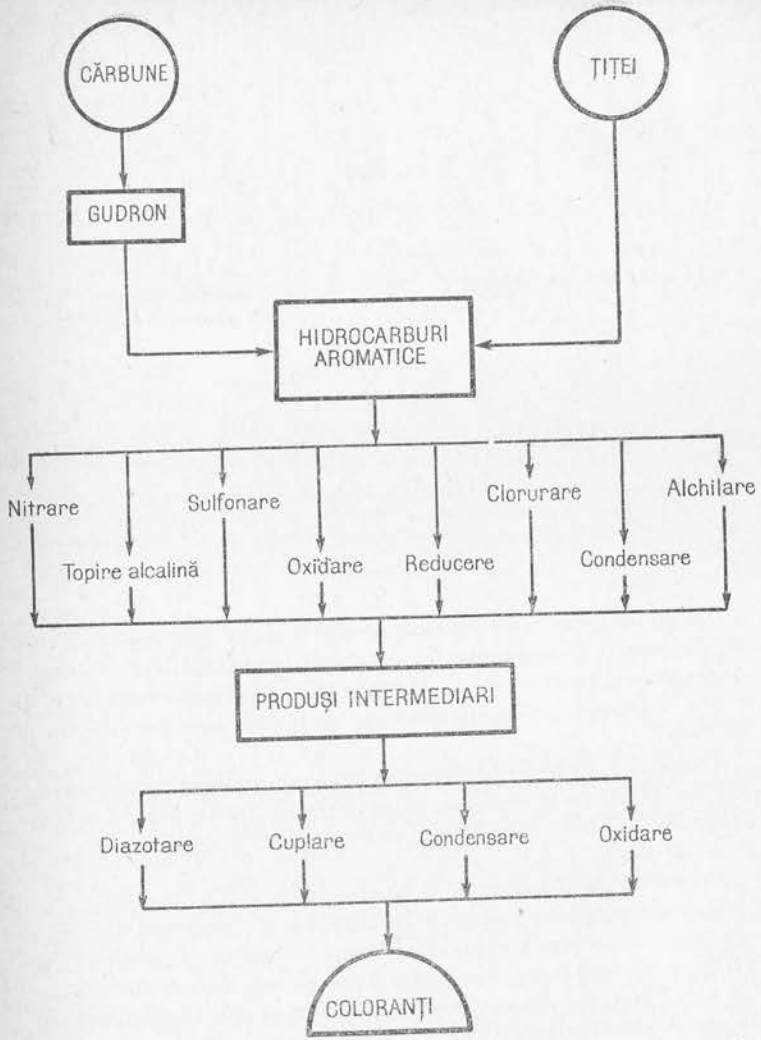
alizarina

Pe plan industrial sinteza se desfășoară aidoma, dar nu în pahare și în creuzete, ci în cisterne și cuptoare. Pentru aceasata instalația de preparare a alizarinei va conține toate utilajele ordonate conform schemei pe care o vedeți alături.

După ce s-au încărcat în autoclavă componentele necesare, acesta se închide ermetic și se supune încălzirii la 195°C timp de 10 ore, presiunea ridicîndu-se singură pînă la 8 atmosfere.

Procesul de separare a alizarinei din sarea de sodiu obținută în autoclavă constă în dizolvarea topiturii în apă, urmată de acidulare și de filtrare. Rezultă, în final, o pulbere roșie-brună (se poate livra și sub formă de pastă) de alizarină, cel mai cunoscut colorant și cel dintîi fabricat în mod strict științific.

Observați că pentru a obține alizarină, dacă se include și materia primă, este necesară practicarea succesivă a mai multor tipuri de reacție: condensarea (prepararea antrachinonei), sulfonarea, topirea alcalină și oxidarea.



Căile de transformare chimică a materiilor prime în coloranți

Dacă din contra, antrachinona este nitrată, apoi redusă la aminoantrachinonă, bromurată și în fine, condensată cu ea însăși, rezultă un colorant albastru denumit *indantronă*, caracterizat printr-o deosebită rezistență pe fibră.

Și așa mai departe...

Chimia fabricării coloranților este vastă și ea oferă largi posibilități de cercetare oricărui pasionat al culorilor. Dacă știm legile de care ascultă combinarea substanțelor organice, putem construi cu îndrăzneală tot felul de „zgîrie-nori" chimici, înlănțuind metodic și logic diferite reacții tipice.

Laboratorul și uzina lucrează mînă în mînă, urmărind aceleași procese, dar fiecare cu mijloace specifice. Necesitățile vieții au obligat, în plus, uzina și la o organizare și specializare pe secții, ceea ce laboratorul foarte rareori face. Ba chiar mai mult, o fabrică de coloranți este în același timp și o fabrică de produși intermediari și invers.

Pe baza noilor noastre cunoștințe putem acum completa schema generală a fabricării coloranților cu toate detaliile care jalonează, etapă cu etapă, distanța ce desparte cărbunele și țițeiul de coloranții propriu-ziși. Vom ajunge la un tablou cum este cel schițat alături, unde totuși nu sînt cuprinse absolut toate posibilitățile, cu atît mai mult cu cît aproape zilnic apar în lume produse noi.

Drumul de la cărbune la coloranți este lung și dificil, dar pasionant și plin de satisfacții; pentru a-l descoperi, și poate nu în întregime, chimiștii din toate țările au muncit mai mult de un secol. Era firesc ca în 1834 nici F. F. Runge și nici contemporanii lui să nu fi înțeles că au descoperit în gudronul de huilă marea industrie de coloranți.

Trebuia să mai treacă multă vreme și să dobîndim multe alte cunoștințe pînă să înțelegem sensul comorii din legendă.

Timpul a trecut și noi am înțeles multe; dar aceste „multe" sînt abia o părticică din nenumăratele taine ale naturii.

VII

Chimia culorilor

CHIMISTUL ŞI VOPSITORUL

Cînd vrem, în calitate de consumatori, să întrebuinţăm un produs oarecare, nu ne interesăm de compoziţia lui chimică, ci de însuşirile lui.

Marele public ştie, spre exemplu, că zahărul trebuie să fie dulce; la fel şi zaharina. Puţini sînt însă aceia care pot explica de ce acestor două corpuri, atît de deosebite ca compoziţie, le este comună aceeaşi însuşire. Cercetarea şi cunoaşterea tuturor legăturilor dintre alcătuirea internă şi însuşirile diverselor corpuri constituie una din sarcinile fundamentale ale ştiinţei. Studiind relaţiile dintre structură şi proprietăţi, chimiştii au putut dobîndi minunate succese în cele mai diferite domenii ale transformării corpurilor; modificînd convenabil structura substanţelor, ei au reuşit să le confere cele mai interesante proprietăţi, adeseori hotărîte dinainte.

Aşa au fost realizaţi şi coloranţii; dar cei mai buni, pe care îi fabricăm şi utilizăm şi astăzi, sînt rezultatul unor vaste cercetări privind relaţiile dintre structură şi culoare.

De aceea, cînd vorbeşte de coloranţi, chimistul se interesează de structura lor chimică; el ştie că însuşirea de a fi roşu, verde galben sau violet are o cauză internă structurală.

Sintetizînd peste 50 000 de coloranţi, chimia a realizat tot atîtea structuri, dotate, fiecare în parte, cu proprietăţi caracteristice. În producţia industrială a acestor structuri, din totalul lor a fost aleasă numai o mică parte — circa 10%. Printre criteriile care au stat la baza alegerii celor ce merită să fie fabricate, un loc deosebit l-au ocupat proprietăţile acestor corpuri. Din acest motiv, tehnicienii

s-au interesat simultan şi de structura, şi de proprietăţile coloranţilor.

Dar aşa cum se ştie, nici o fabrică nu-şi consumă propria producţie (excepţiile existente privesc doar o mică parte a produselor); ea este destinată întregii societăţi, care o poate consuma fie la scară industrială, fie la nivelul nevoilor casnice.

Coloranţii sînt consumaţi, în principal, la nivelul unor industrii producătoare de bunuri de larg consum şi mult prea puţin pentru satisfacerea unor nevoi casnice. Dintre industriile uşoare, cea mai mare pondere în consumul de coloranţi o are industria textilă, care absoarbe 70—80% din producţia totală.

Pentru ca aplicarea coloranţilor pe fibrele textile să se facă în cele mai bune condiţii, vopsitorul a trebuit să înveţe de la fabricant proprietăţile coloranţilor şi modul lor de întrebuinţare. Au apărut astfel, în acest domeniu, trei categorii de oameni: unii care se interesează de sinteza coloranţilor, alţii de producerea acestora, iar ultimii de utilizarea lor. Primii sînt chimişti, ceilalţi producători, iar ultimii vopsitori. Rolurile diferite ale acestor factori în elaborarea, producţia industrială şi utilizarea coloranţilor determină deosebirea în ce priveşte poziţia fiecăruia faţă de diferitele probleme ale coloranţilor, îndeosebi faţă de structura şi însuşirile lor.

Dacă în această privinţă poziţia producătorului poate fi caracterizată ca intermediară, chimistul şi vopsitorul au poziţii extreme: unul pune accentul principal asupra cunoaşterii structurii, celălalt insistă asupra modului de aplicare al coloranţilor.

Pentru a-l ajuta pe vopsitor, producătorul a întocmit o mulţime de prospecte şi cataloage de mostre în care descrie modul de întrebuinţare al tuturor coloranţilor fabricaţi. Aceste cataloage sînt alcătuite în conformitate cu punctul de vedere al vopsitorului şi împarte coloranţii după criterii tinctoriale. Că lucrurile stau aşa ne-o spune şi faptul că nici o firmă nu denumeşte produsele sale în terminologia strict chimică, ci utilizează, de regulă, denumiri legate de modul de aplicare al coloranţilor pe fibre textile: albastru direct, roşu lanacid, galben metacrom, violet de cadă etc.

Pe de altă parte, și chimistul cercetător a alcătuit cataloage de coloranți, dar sistematizate după criterii structurale, indicînd, în principal, formula chimică și metoda de obținere Astfel, pînă la cel de-al doilea război mondial apăreau, ținute cu regularitate la zi, publicația germană „Farbstofftabellen" (Tabele de coloranți) inițiată de G. Schultz, precum și cea engleză „Colour Index" (Index de coloranți), inițiată în 1924 de F. M. Rowe. În 1956 această ultimă lucrare a fost în întregime refăcută de specialiști englezi și americani și ea constituie principalul ghid în problemele chimice ale coloranților.

După o perioadă de mai bine de un secol de realizări, în domeniul coloranților și-au făcut loc, după cum se vede, două puncte de vedere distincte: al chimistului și al vopsitorului. Ele se reflectă și în clasificarea celor 5 000 de coloranți pe care îi fabricăm și îi consumăm.

Vom întîlni, prin urmare, în chimia coloranților două clasificări, menite nu să se excludă una pe alta, ci să se completeze reciproc; o clasificare structurală, făcută de chimist și una tinctorială făcută de vopsitor.

DE CÎTE FELURI POT FI COLORANȚII

În fața unui domeniu atît de vast, cum este acela al coloranților, cercetătorii, chiar și cei mai competenți, au simțit deosebit de acut nevoia de a face ordine, de a introduce anumite criterii pentru sistematizarea întregului material experimental. A apărut astfel clasificarea chimică a tuturor coloranților, clasificare la baza căreia stă criteriul structural.

Este de la sine înțeles că această clasificare s-a perfecționat în timp, paralel cu punerea la punct a diverselor metode de stabilire a structurii substanțelor organice. De aceea, dacă am studia cronologic acest aspect al problemei, ar trebui să luăm în discuție o succesiune de sisteme de clasificare; ne vom opri însă la sistemul actual, care este și cel mai complet dintre toate cîte s-au propus.

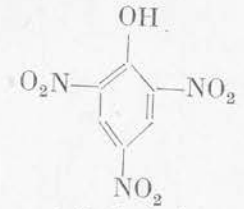
În clasificarea chimică a coloranților se ține seama de următoarele particularități structurale:

— *tipul cromoforului*;
— *scheletul hidrocarbonat al cromogenului*;
— *tipul substituenților cu sau fără rol de auxocrom*.

(În tabelul din p.p 154, 155: principatele clase de coloranți.)

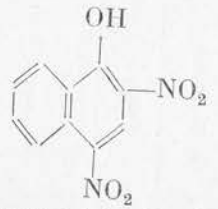
La rîndul lor, multe din aceste clase se subîmpart într-un număr oarecare de grupe, respectîndu-se, desigur, aceleași criterii de care vorbeam mai sus. Să încercăm să facem cunoștință mai îndeaproape cu ele, precum și cu tipurile mai reprezentative de coloranți.

1. *Nitrocoloranții* sînt caracterizați prin prezența uneia sau mai multor grupări $-NO_2$ în moleculele respective. Sînt, în general, coloranți galbeni, puțin utilizați în vopsitorie, ca urmare a rezistenței lor slabe. Este de remarcat că primul colorant artificial utilizat la vopsirea fibrelor de lînă și mătase aparține acestei clase: acidul picric sau trinitrofenolul (numit *amarul lui Welter*) folosit la sfîrșitul secolului al XVIII-lea și începutul secolului al XIX-lea. După descoperirea altor coloranți de sinteză și-a pierdut importanța. Nitrocoloranții sînt astăzi utilizați în mici cantități la colorarea tapetelor.

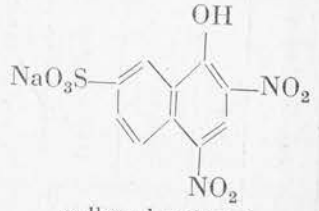


acidul picric

Tot din această clasă mai pot fi citați coloranții denumiți *galbenul lui Martius* și *galbenul naftol S*.

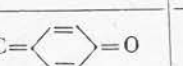
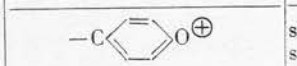
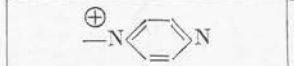
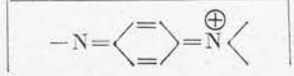


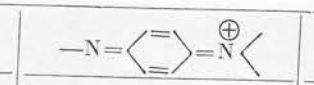
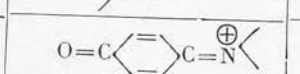
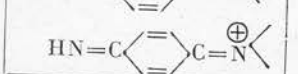
galbenul lui Martius



galbenul naftol S.

Clasificarea coloranților de sinteză după natura lor chimică

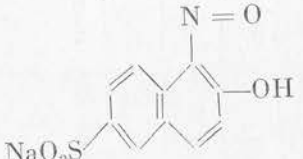
Nr.	Clasa de coloranți	Tipul și denumirea cromoforului		Tipul scheletului de hidrocarbură	Grupări substituente
1.	Nitro	$-NO_2$	nitro	benzenic	$-OH, -Cl, -SO_3H$
2,	Nitrozo	-NO	nitrozo	benzenic, naftalenic	—OH
3.	Difenilmetanici	$>C=\overset{\oplus}{N}H_2$	cetimină	difenilmetanic	$-NR_2$
4.	Trifenilmetanici		fucsonic și fucsoniminic	trifenilmetanic	$-OH, -NH_2, -NR_2$ $-SO_3H, -COOH$
5.	Xantenici		sare de xantiliu sau fucsoniminic	xantenic	$-NR_2, -OH,$ $-COOH$
6.	Chinolinici	$>C=O$	carbonil	chinolinic	fără sau numai SO_3H
7.	Acridinici		sare de acridiniu sau fucsoniminic	acridinic	$OCH_3, -NH_2,$ $-NR_2 -Cl, -CH_3$
8.	Fenazinici		sare de fenaziniu	fenazinic sau fenilfenazinic	$-NH_2, -NR_2,$ $-CH_3 -SO_3H$
9.	Fenoxazinici		chinon diiminic	fenoxazinic	$-OH, -NH_2, -NR_2$ $-COOH, -CONH_2$

10.	Fenotiazinici		chinon diiminic	fenotiazinic	$-NH_2, -NR_2$
11.	Metinici	$-CH=$	metin	indolic, chinoleinic	$>N-R$
12.	Azometinici	$>C=N$	azometin	benzenic	$-OH, -SO_3H$
13.	Indigoizi	$>C=O$	carbonil	indolic	fără, sau numai $-SO_3H$
14.	Benzochinonici	$>C=O$	carbonil	benzenic	$>NH, -Cl$
15.	Naftochinonici	$>C=O$	carbonil	naftalenic	$-OH$
16.	Antrachinonici	$>C=O$	carbonil	antracenic	$-OH, -NH_2,$ $-SO_3H, -CH_3$
17.	Chinoniminici	 	chinoniminic chinon-diiminic	benzenic	$-OH, -NH_2, -NR_2$ $-SO_4H$
18.	Azoici	$-N=N-$	azo	benzenic, naftalenic	$-OH, -OCH_3, NH_2,$ $-NR_2, -SO_3H, -COOH$
19.	Ftalocianinici	grupări azometinice conjugate		tetrabenz-porfirinic	$OCH_3, -Cl, -SO_3H,$ $-COOH$
20.	Structură necunoscută	tiocarbonil, azometin, chinoniminic etc.		benzenic, naftalenic, antracenic	diverse

Primul vopsește lîna și mătasea în galben-auriu; cel de-al doilea dă pe fibre aceeași nuanță și, pentru că nu este toxic și nici amar (spre deosebire de ceilalți coloranți nitrici), este întrebuințat în industria alimentară la colorarea pastelor făinoase.

2. *Nitrozocoloranții* conțin în molecula lor grupări cromofore — NO (nitrozo) și au proprietatea de a forma cu săruri metalice pigmenți colorați (cu fierul verzi, cu nichel, cobalt sau crom bruni). Acești coloranți iau naștere prin acțiunea acidului azotos asupra fenolilor, naftolilor și a derivaților lor sulfonați.

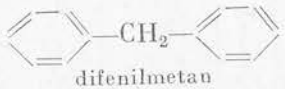
Un exemplu în acest sens îl constituie colorantul denumit *verdele naftol*. Este întrebuințat la vopsitul lînii, iar sub forma sării de fier servește ca pigment.



verdele naftol

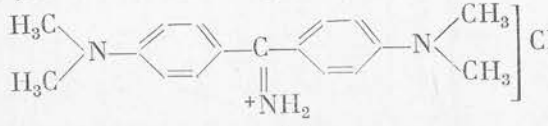
Nitrozocoloranții sînt, în general, folosiți la fabricarea culorilor pentru pictura în ulei sau la colorarea tapetelor.

3. *Coloranții difenilmetanici* sînt caracterizați prin prezența unui schelet hidrocarbonat provenit de la difenilmetan.



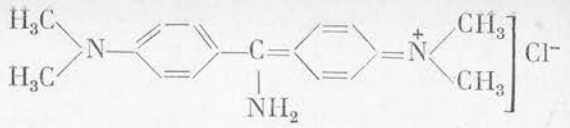
difenilmetan

Reprezentantul care mai păstrează și astăzi o oarecare importanță este *auramina*. Structura acestui colorant a dat naștere multor discuții, deoarece teoriile clasice ale culorii nu puteau hotărî care din cele două structuri de mai jos trebuie admise pentru auramină.



sau

a

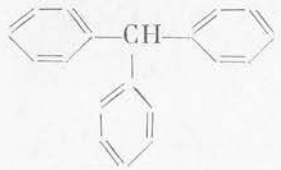


b

Pe baza concepțiilor moderne se demonstrează că un colorant cu structură de tip *b* ar trebui să fie albastru și nu galben, cum este auramina: prin urmare, structura ei nu poate fi redată decît prin formula *a*.

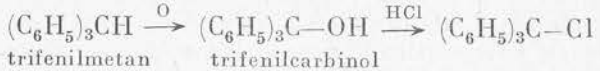
Industrial, acest colorant se obține prin condensarea dimetilanilinei cu formaldehidă și amoniac. Este însă puțin rezistent la lumină sau la acțiunea agenților chimici. Cu toate acestea este mult utilizat la vopsirea hîrtiei, a mătăsii și a pielii, ca urmare a vioiciunii colorației pe care o dă și a ieftinătății sale.

4. *Coloranții trifenilmetanici* sînt cei proveniți de la hidrocarbura denumită tritan sau trifenilmetan.

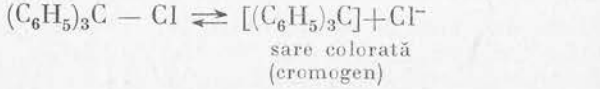


trifenilmetan

Anumite substanțe oxidante transformă trifenilmetanul incolor în trifenilcarbinol, de asemenea incolor, care cu acizi minerali formează săruri colorate, adică cromogeni. Introducerea în aceste săruri a unor grupări de tipul — — OH, — NH_2 sau — NR_2 (auxocromi) le transformă în coloranți propriu-ziși.



trifenilmetan — trifenilcarbinol

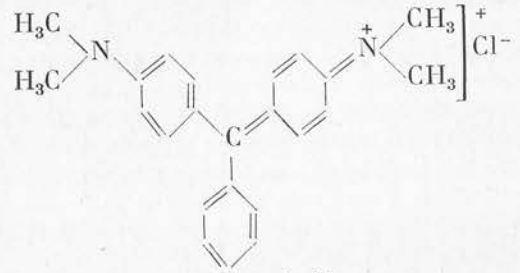


sare colorată (cromogen)

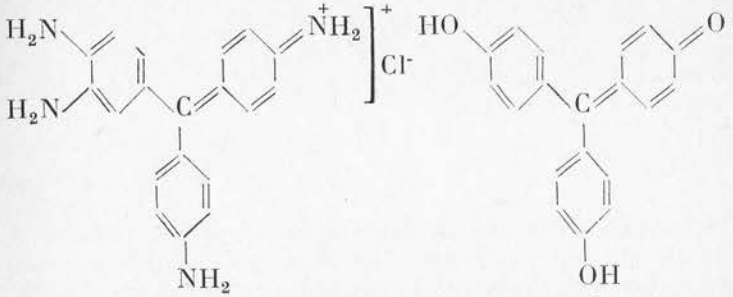
După natura grupărilor auxocrome care apar pe scheletul trifenilmetanic, această clasă de coloranți se va împărți

în mai multe grupe, dintre care mai importante sînt următoarele:

— grupa *verdelui malachit*, cu două grupări aminice,
— grupa *fucsinei*, cu trei grupări aminice,
— grupa *aurinei*, cu două sau trei grupări hidroxilice.



verde malachit



fucsina

aurina

Verdele malachit se obține ușor prin condensarea dimetilanilinei cu aldehida benzoică (sinteza scheletului trifenilmetanic). Ceilalți coloranți din această grupă se obțin pe aceeași cale, utilizîndu-se de la caz la caz amine sau aldehide divers substituite. Culoarea tuturor este verde.

Fucsina, denumită și rozanilină (A. W. Hofmann, 1859,) se obține prin oxidarea unui amestec de anilină, orto-toluidină și para-toluidină cu clorură de staniu (Verguin, 1859) sau astăzi cu nitrobenzen și clorură feroasă. Hidrogenul din grupările — NH_2 ale fucsinei poate fi mai mult

sau mai puțin substituit, rezultînd o diversitate de coloranți înrudiți între ei, vopsind în nuanțe de roșu-violaceu, violet sau albastru.

Un mare număr de coloranți din această grupă au fost descoperiți imediat după moveina lui Perkin. Fiindcă pentru prepararea lor se pornea în primul rînd de la anilină, toți acești coloranți au căpătat denumirea de coloranți de anilină. Această denumire a fost apoi generalizată (în mod impropriu și nejustificat) la orice colorant de sinteză pentru a semnala, probabil, faptul că nu este natural și că, deci ar avea o calitate inferioară!

Din condensarea fenolului cu acid oxalic sau cu cloroform rezultă aurina, unul dintre puținii coloranți toxici. Dacă în nucleele benzenice se mai introduc și alți substituenți (—Cl, —COOH, $—CH_3$), se obțin diverși coloranți care pot colora fibrele textile în roșu, violet, albastru etc. Unii dintre aceștia, ca de exemplu chiar aurina, fiind sensibili (își modifică culoarea) la variația caracterului acid sau bazic al unui mediu de reacție oarecare, sînt folosiți în acest scop sub denumirea de indicatori.

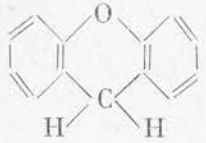
Coloranții din această clasă dau culori vii, strălucitoare, unii dintre ei avînd bune rezistențe în special pe lînă și mătase.

Întrebuințarea lor textilă este astăzi redusă; totuși derivații aurinei, conținînd grupări — COOH în orto față de — OH, au căpătat importanță prin faptul că pot forma cu săruri ale metalelor trivalente și în special cu cele de crom, așa-numite lacuri, a căror stabilitate pe fibră este deosebit de ridicată. Ei sînt cunoscuți astăzi sub denumirea comercială de *coloranți cromatabili* de *tip cromoxan* sau *eriocrom*.

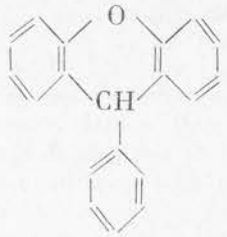
5. *Coloranții xantenici* sînt caracterizați prin prezența în molecula lor a unui nucleu de tip xantenic sau, mai des, fenilxantenic.

Este de remarcat că aceste două nuclee sînt înrudite cu structura difenil-și respectiv trifenilmetanului, cu deosebirea că aici apar două nuclee benzenice legate între ele printr-o punte cu oxigen. Apariția acestei ciclizări prin intermediul oxigenului aduce după sine o deschidere a culorii, adică are un efect hipsocrom, deoarece

deplasează absorbția maximă spre lungimi de undă mai mici.



nucleu xantenic



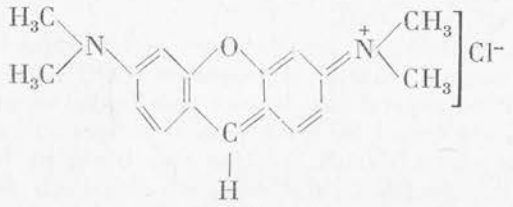
nucleu fenilxantenic

După tipul și modul de aranjare al auxocromilor în acest nucleu de bază, coloranții acestei clase se pot împărți în mai multe grupe, de exemplu:

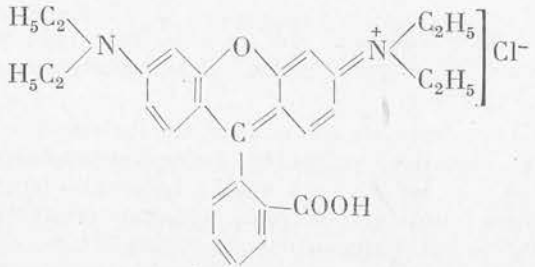
— grupa *pironinelor*, cu derivați care conțin două grupări aminice substituite de forma — NR_2,

— grupa *rodaminelor*, cuprinzînd derivați ce conțin două grupări aminice și una — COOH cu o structură fenilxantenică,

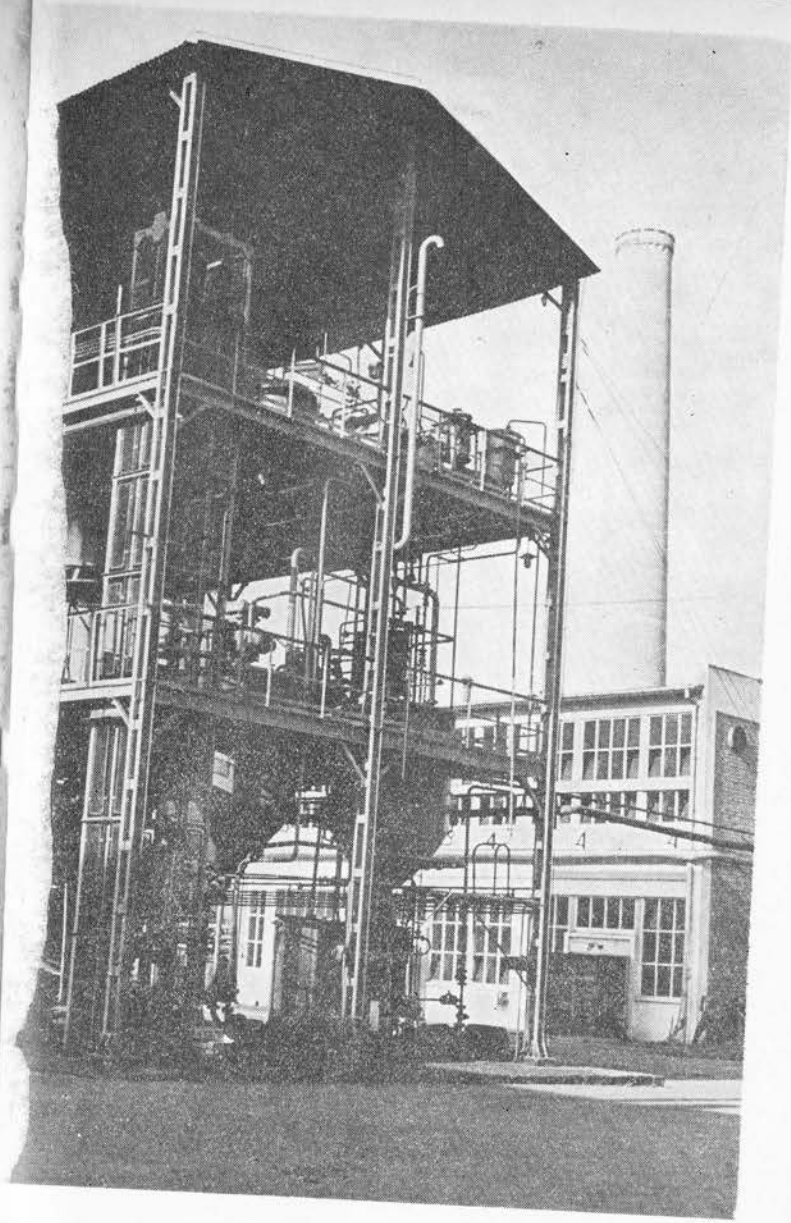
— grupa *ftaleinelor*, reunind derivații cu două grupări hidroxilice pe un nucleu fenilxantenic:



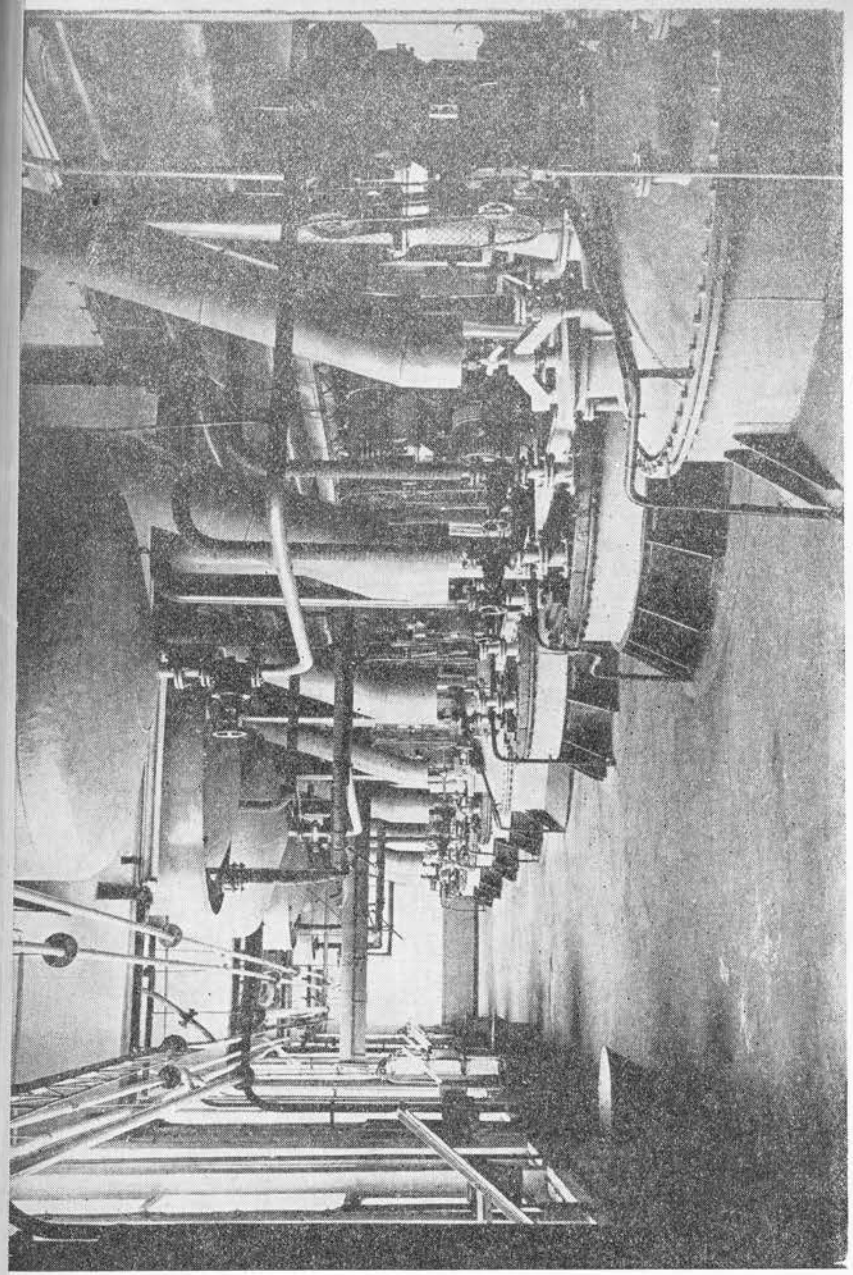
pironina G.



rodamina B extra.



Instalația de obținere a acidului naftionic de la Fabrica de coloranți „Colorom" Codlea.

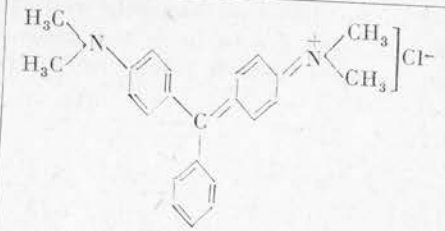
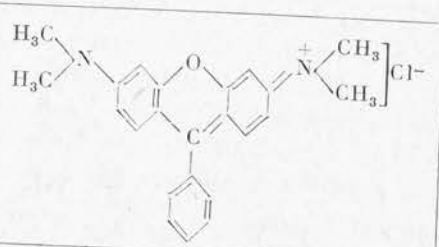
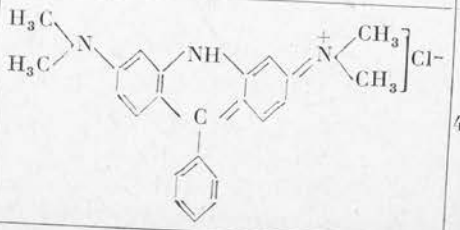


Hala căzilor de diazotare din secția de coloranți azoici de la Fabrica „Colorom" Codlea.

Ca reprezentanți mai importanți ai acestei clase putem cita din prima grupă *pironina G*, din a doua grupă *rodamina B extra*, iar din ultima *fluoresceina*, *uranina*, și *eosina*, cu care am făcut cunoștință într-un capitol anterior.

Obținerea acestora se face de obicei prin condensarea unor produși intermediari, de exemplu, metadimetilaminofenol, rezorcină, aldehidă formică, benzoică, anhidridă ftalică, convenabil aleși în scopul realizării nucleului xantenic. Sînt, în general, coloranți roșii, mai rar albaștri, dînd vopsiri cu rezistențe satisfăcătoare (mai ales rodaminele) și deosebit de strălucitoare.

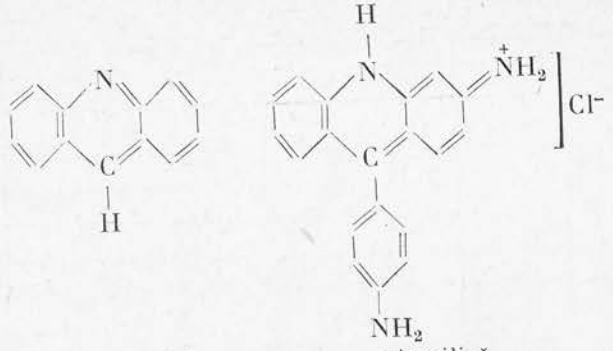
Influența ciclizării asupra culorii

Clasa de coloranți	Colorantul	Formula de structură	λ max (Å)
Trifenilmetanici	Verde malachit.		6 100
Xantenici	Rosamină (roșu)		5 560
Acridinici	Portocaliu de acridină R		4 920

Pironinele ca și ftaleinele își găsesc multiple utilizări, mai puțin în industria textilă, dar mai ales în diverse alte scopuri, ca: coloranți pentru preparate microscopice, indicatori, sensibilizatori și stabilizatori pentru emulsii fotografice, coloranți pentru urmărirea traectului rîurilor subterane etc.

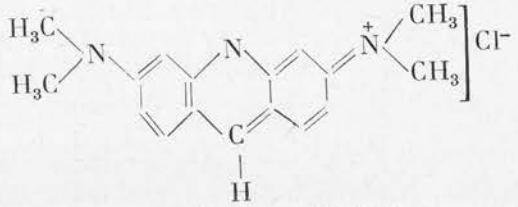
6. *Coloranții acridinici* sînt caracterizați prin prezența unui nucleu acridinic, substituit cu diferite grupări auxocrome.

Și în cazul coloranților acridinici, ca și a celor xantenici, se remarcă o înrudire a acestora cu coloranții trifenilmetanici, de care se deosebesc printr-o ciclizare în care apare o punte cu azot. Efectul hipsocrom adus de acest nou tip de ciclizare este și mai intens decît la coloranții xantenici. Iată, de pildă, o comparație care ne poate lămuri ușor: trei coloranți ce diferă ca structură numai prin ciclizarea amintită; unul este verde, altul roșu, iar ultimul portocaliu. Fiecare dintre ei absoarbe radiațiile luminoase cu lungime de undă din ce în ce mai mică. Avem de fapt în față un exemplu tipic de relații între structură și culoare.



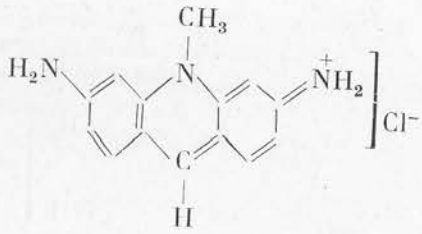
uucleul acridinic

crisanilină



portocaliu de acridină N.

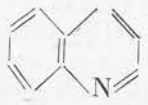
Prin substituirea nucleului acridinic cu diverși auxocromi ca $-NH_2$, $-NR_2$ se obțin diverși coloranți cum sînt *crisanilina* sau *portocaliul de acridină N*. Coloranții acridinici vopsesc mătasea și bumbacul, tratat în prealabil cu mordanți, în nuanțe galbene pînă la portocalii, vii dar cu rezistențe mici la lumină; sînt totuși utilizați în cantități mari la vopsirea pieilor, pe care dau rezistențe bune. Un colorant din această clasă, și anume *tripaflavina*, a fost întrebuințat multă vreme ca antiseptic pentru răni, la combaterea infecțiilor de natură streptococică și stafilococică, precum și contra agenților patogeni ai bolii somnului.



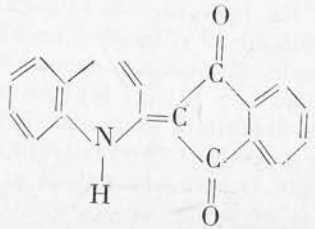
tripaflavina

Tot ca antiseptici au fost utilizați și *proflavina*, *septacrolul* și *rivanolul*, iar împotriva malariei *atebrina*, substanțe care nu sînt altceva decît coloranți acridinici.

7. *Coloranții chinolinici* sînt cei ai căror schelet de bază provine de la substanța denumită chinolină și au ca reprezentant *chinoftalona* sau galbenul de chinolină.



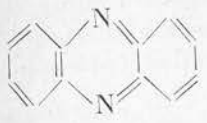
Chinoleină



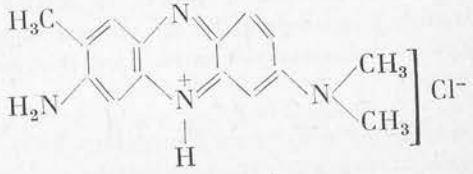
Galben de chinolină

Fiind insolubil în apă, colorantul acesta, ca și cei similari sînt utilizați la colorarea lacurilor de spirt, a cerurilor etc. Prin sulfonare se obțin compuși solubili care pot servi la imprimarea țesăturilor de lînă și bumbac.

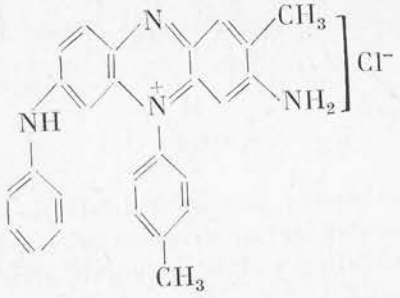
8. *Coloranți fenazinici* sînt cei a căror structură de bază o constituie fenazina. În această clasă găsim mai multe grupe: flavinduline, eurodine, aposafranine, safranine, diferențiate între ele prin tipul, numărul și poziția grupărilor auxocrome din nucleul de bază.



fenazina



roșu neutral

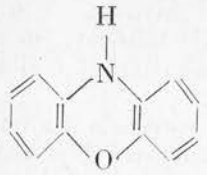


moveină

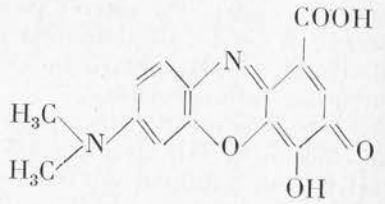
Diverșii membri ai acestei clase se obțin, în general, prin procese de oxidare ale amestecurilor de amine aromatice. Ca exemple se citează *roșu neutral* — o eurodină — folosit la colorarea cauciucului și a preparatelor microscopice și *moveina*, descoperită de Perkin, — o safranină — care azi se mai fabrică în cantități foarte mici în Anglia ca omagiu în memoria sa, fiind folosită la colorarea mărcilor poștale. Coloranții din această clasă dau vopsiri de valoare tinctorială redusă și rezistențele lor slabe la lumină și spălare au compromis la un moment dat succesul coloranților de sinteză.

Tot din această clasă face parte și colorantul denumit „negru de anilină" observat de Runge în 1834 și preparat de Lighfoot în 1860. Structura sa, a cărei complexitate depășește cadrul lucrării noastre, a fost lămurită abia după 50 de ani de R. Willstätter (1910). Acest colorant este utilizat și astăzi la vopsirea în special a bumbacului, fiind foarte rezistent și foarte ieftin.

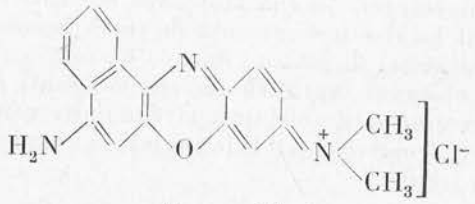
9. *Coloranți fenoxazinici* conțin în molecula lor un nucleu de fenoxazină substituit în anumite poziții cu grupări auxocrome aminice și hidroxilice, precum și substituenți ca — Br, — COOH, — CH_3. Rezultă o serie, relativ numeroasă, de substanțe colorante din care merită să fie amintită *galocianina* sau *albastrul Nil A*. Prin acțiunea fenolilor, naftolilor, aminelor aromatice sau a acizilor sulfonici asupra galocianinei se obține o serie de coloranți cu structură necunoscută a căror nuanță variază de la violet la albastru.



fenoxazină



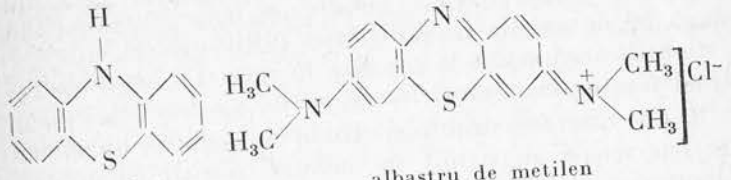
galocianina



albastru Nil A

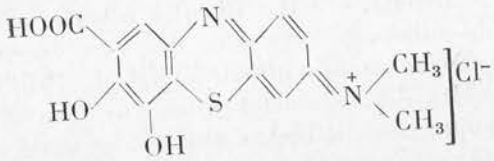
Coloranții fenoxazinici sînt întrebuințați la vopsirea bumbacului și a lînii după mordansare cu săruri de crom, colorațiile obținute avînd bune rezistențe la spălare.

10. *Coloranții fenotiazinici* sînt derivați ai nucleului cu același nume, rezultînd la introducerea grupărilor aminice.



fenotiazină

albastru de metilen

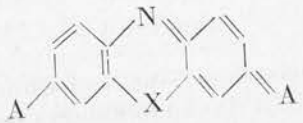


galotionină

Sînt coloranți care vopsesc fibrele în nuanțe de verde, albastru sau violet. Un interes oarecare păstrează și astăzi *albastrul de metilen* și *galotionina* (violet) fabricați, în special primul, nu atît pentru industria textilă, cît mai ales pentru cea farmaceutică.

Albastrul de metilen face parte din categoria așa-numiților coloranți vitali, deoarece are proprietatea de a colora selectiv țesutul animal viu (colorează unele părți ale organismului, de exemplu nervii, mult mai intens decît altele). Aceasta i-a permis lui Robert Koch, în 1882, să descopere bacilul tuberculozei. În fine, folosirea acestui colorant ca dezinfectant local este cunoscută de toată lumea: cine nu a făcut badijonări în gît cu albastru de metilen?

Este de observat faptul că diverșii coloranți *fenazinici*, *fenoxazinici* și *fenotiazinici* pot fi denumiți generic *coloranți azinici*, deoarece ei pot fi formulați ca avînd un schelet de bază de tipul

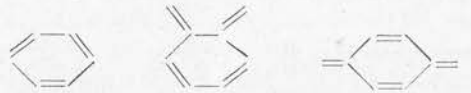


în care prin X se subînțelege fie un atom de oxigen, fie

unul de sulf, fie o grupare $\rangle NH$ sau $\rangle NR$, iar prin A grupări auxocrome ($-OH$, $-NH_2$, $-NR_2$). Și în acest caz, ciclizarea prin atomi de oxigen, sulf sau azot aduce un efect hipsocrom, ca și în cazul coloranților xantenici sau acridinici.

Colorantul neciclizat cunoscut sub denumirea de *verdele lui Bindschedler* are culoarea pe care i-o indică chiar numele, iar cei azinici au în general culori de albastru, roșu sau violet.

Înainte de a trece mai departe la cunoașterea celorlalte clase de coloranți este necesar să facem o precizare: la ultimele opt clase nu am mai discutat nimic despre natura cromoforului; în schimb însă, majoritatea coloranților de care am vorbit au fost formulați ca fiind incluși într-o paranteză mare în afara căreia s-a figurat un atom de clor. Aceasta s-a făcut cu scopul de a semnala faptul că substanțele respective au caracter de săruri, sînt deci „coloranți-sare". Atomul de clor apare încărcat electric, deci este un ion, a cărui sarcină negativă trebuie neutralizată de una pozitivă existentă în restul moleculei. Ea se localizează pe anumiți atomi din moleculă, de carbon, de azot etc., care apar astfel nesaturați din punctul de vedere al legăturilor lor chimice cu ceilalți atomi din moleculă. Tocmai acești atomi purtători ai sarcinii pozitive reprezintă pentru coloranții-sare cromoforul. Ei au posibilitatea să regrupeze dublele legături ale unui ciclu benzenic, formînd structuri orto- sau parachinoide, ca:



benzenică ortochinoidă parachinoidă

Acest fel de aranjament al dublelor legături constituie de fapt adevăratul cromofor al coloranților despre care am discutat pînă aici.

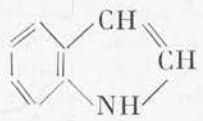
Dacă urmărim pe tabelul de la începutul acestui capitol configurația unor astfel de cromofori, vom constata de fapt numai prezența sistemului parachinoid. La capetele sale apar fie numai atomi de carbon, fie atomi de carbon și

oxigen, carbon și azot, azot și oxigen sau chiar numai atomi de azot.

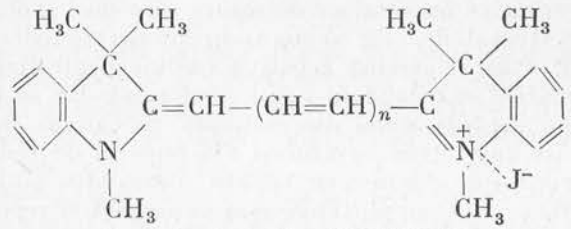
În funcție de tipul și de poziția acestor atomi în molecula cromogenului vorbim de diverse clase de coloranți, cum sînt toate cele cu care am făcut cunoștință pînă aici.

Și acum mai departe...

11. *Coloranții metinici* sînt caracterizați prin prezența unui număr impar și variabil de grupări metinice (—CH=) care leagă între ele două resturi eterociclice. Cînd acestea provin de la indol, vorbim de grupa *indoleninelor*, al căror principal reprezentant este *astrafloxina*, în care $n = 1$.



indol

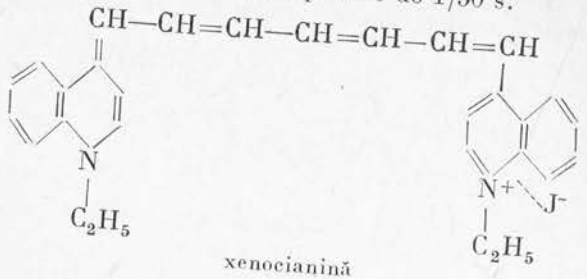


formula generală a indoleninelor

Culoarea lor variază cu numărul de grupări metinice din lanțul de legătură după cum urmează:

n	0	1	2	3
λ max(Å)	4 400	5 460	6 420	7 200
Culoare	galben	roșu	albastru	verde

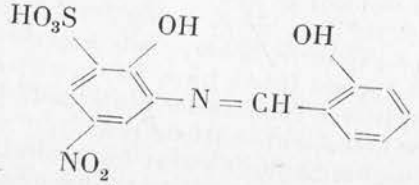
Cînd nucleele eterociclice de la capetele lanțului metinic sînt derivate de la chinoleină sau de la alte asemenea eterocicluri care mai conțin și oxigen, sulf, seleniu etc., vorbim de cea de-a doua grupă de coloranți metinici, și anume de *cianine*. Dintre numeroșii termeni ai acestei grupe citățm *xenocianina*, care este un bun sensibilizator al plăcilor fotografice în domeniul infraroșu. Cu acest colorant se pot sensibiliza plăcile pancromatice pentru radiații de circa 11 000 Å lungime de undă și se poate fotografia în întuneric la un timp de expunere de 1/50 s.



xenocianină

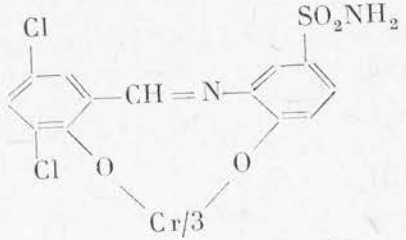
Coloranții din această clasă au servit în mare măsură la stabilirea relațiilor dintre structură și culoare; în același timp, ei prezintă un mare interes practic, fiind utilizați mai ales în fotografia în culori și ca sensibilizatori optici pentru diferite domenii spectrale sau la confecționarea filtrelor de lumină divers colorate. Pe de altă parte este interesant de remarcat că deși vopsirile pe fibre naturale (lînă, bumbac, mătase), sînt slabe, pe fibrele sintetice (poliamidice, acrilonitrilice) sînt foarte bune. Această comportare diferită după natura fibrelor nu este încă lămurită teoretic, dar consecințele ei practice sînt remarcabile.

12. *Coloranții azometinici* sînt cei caracterizați prin prezența grupărilor cromofore, una sau mai multe, de tipul >C=N—. Ei rezultă din reacții de condensare ale aldehidelor aromatice cu aminofenoli. Un astfel de exemplu îl constituie colorantul *galben solid Zapon G*, care dă vopsiri foarte bune pe fibre textile naturale tratate în prealabil cu săruri de crom.



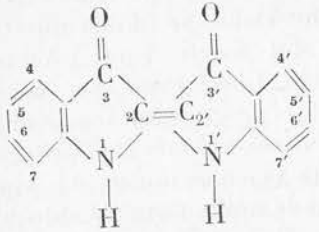
galben solid Zapon G.

Tot din această clasă face parte și colorantul numit *galben rezistent perlon RS*, care, sub formă de sare de crom sau de cobalt, vopsește foarte bine fibrele de tip poliamidic (perlon, nailon, capron, relon etc.).

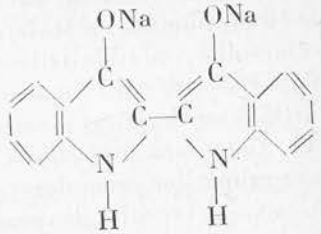


galben rezistent perlon RS

13. *Coloranții indigoizi* sînt cei a căror structură este similară cu a indigoului. Cromoforul acestei structuri îl constituie cele două grupări $>C=O$ (carbonilice). Dacă cromoforul este redus în mediu alcalin rezultă o nouă aranjare a legăturilor duble, conducînd la un produs incolor



indigo

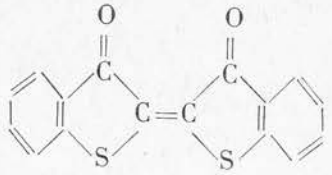


leucoderivat incolor

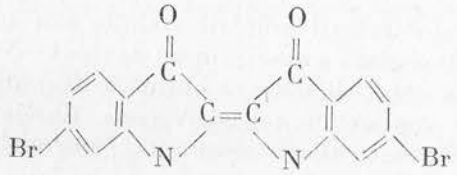
denumit *leucoderivat*. Acesta, spre deosebire de substanța inițială, este solubil în apă; dacă în soluția sa apoasă se introduc fibre de lînă, ele se îmbină cu leucoderivat și la oxidare, prin expunere la aer, poate regenera colorantul, care astfel se fixează foarte bine. Pe un astfel de principiu se bazează aplicarea coloranților din această clasă, pe care îi numim de aceea, coloranți de cadă.

Dacă în locul atomului de azot din molecula indigoului se introduce sulful, colorantul trece din albastru în roșu,

obținîndu-se *tioindigoul*. De asemenea dacă indigoul este supus bromurării conduce la *purpura antică*, colorant foarte apreciat în antichitate și a cărui sinteză a fost pusă la punct în 1904 de F. Sachs.



tioindigo



purpură antică

În privința influențelor pe care diversele substituiri le exercită asupra culorii derivaților de indigo, se pot face unele aprecieri generale după cum urmează:

— în pozițiile 4-4′ aduce o deplasare a culorii spre verde;

— în pozițiile 5-5′ deplasează culoarea indigoului către albastru-roșiatic;

— în pozițiile 6-6′ deplasează puternic culoarea îndigoului pînă la roșu intens;

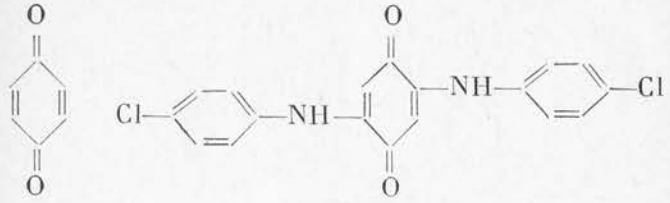
— o dublă substituire făcută în pozițiile 5-5′ și 7-7′ anulează aproape total orice efect de modificare a culorii indigoului, dar în schimb îmbunătățește foarte mult aderența sa pe fibrele textile;

— substituirea în pozițiile 7-7′ aduce după sine un ton ușor verzui al culorii și în același timp o bună fixare pe fibră.

Am dat aceste cîteva exemple pentru a ilustra posibilitățile pe care ni le oferă această clasă de coloranți.

14. *Coloranți chinonici* sînt cei care conțin în moleculă un schelet de bază provenind de la para-chinonă avînd

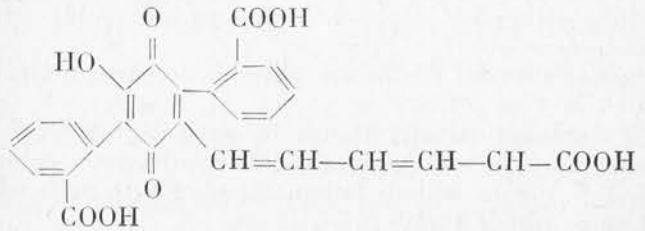
drept cromofor două grupări carbonilice. Un reprezentant al acestei clase este *galbenul Helindon*, colorant de cadă întrebuințat la vopsitul lînii în mediul slab alcalin.



para-chinonă galben-Helindon

Variind substituenții grupării aminice sau prin introducerea suplimentară a unor grupări de tipul $-NH_2$, $-OH$, $-O.CH_3$ în nucleul chinonic se obține o diversitate de coloranți care vopsesc în tonuri variate fibrele de lînă și care alcătuiesc tipul denumit comercial *coloranți Helindon*.

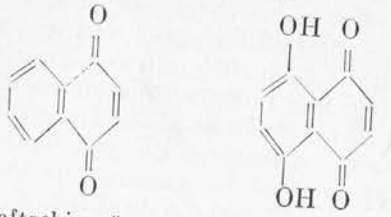
Tot din clasa coloranților chinonici fac parte și substanțele colorante și în același timp toxice din ciupercile necomestibile. Un exmplu în acest sens îl constituie *muscarufina*, colorantul și principiul toxic din bureții pestriți (*Amanita muscaria*).



muscarufina

Cantitatea în care apare în bureți este foarte mică (din 500 kg de bureți s-a izolat 0,85 g de colorant); datorită însă toxicității sale extrem de mari, este suficient consumul a circa un kilogram de bureți pentru ca moartea să survină în scurt timp.

15. Coloranți naftochinonici sînt cei a căror structură de bază o formează naftochinona, ce conține, de asemenea, drept cromofor două grupe carbonilice.



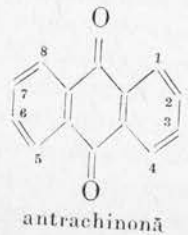
naftochinonă naftazarina

Colorantul cel mai reprezentativ este *naftazarina*, care vopsește lîna, tratată cu săruri de crom, în negru foarte rezistent.

Ca o dovadă a neconcordanței dintre denumirea comercială și cea științifică, bazată pe structură, amintim că acest colorant este dat în consum sub numele de... *negru de alizarină*, deși nu are nimic comun cu alizarina.

Printre coloranții derivați de la naftochinonă pot fi amintiți și unii cu acțiune fiziologică. Un exemplu îl constituie vitamina K, cu proprietăți antihemoragice, acționînd asupra coagulării sîngelui; lipsa ei poate da naștere la hemoragii interne deosebit de periculoase. De asemenea merită să fie menționat și *echinocromul*, un colorant roșu izolat din ouăle ariciului de mare. Principala sa funcție fiziologică este aceea de exohormon, adică în concentrații foarte mici (1:1 000 000 000) provoacă mișcarea spermatozoizilor spre ovul, asigurînd astfel fecundarea.

Tot din această clasă fac parte și mulți coloranți naturali din plante, a căror structură a fost adeseori foarte greu de stabilit.

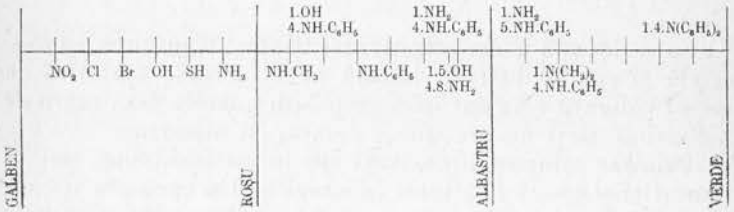


antrachinonă

16. *Coloranții antrachinonici*, prin analogie cu cei de mai sus, trebuie considerați ca derivînd de la antrachinonă, avînd prin urmare tot cromofori carbonilici.

Trebuie să precizăm de la început că această clasă este, după cea a coloranților azoici, cea mai numeroasă și cea mai complexă; ea include și coloranții indantrenici, care întrunesc cele mai bune calități tinctoriale. Aici se manifestă cel mai net relațiile dintre structură și culoare, care variază foarte puternic cu natura, numărul și poziția diverșilor substituenți cu caracter de auxocromi.

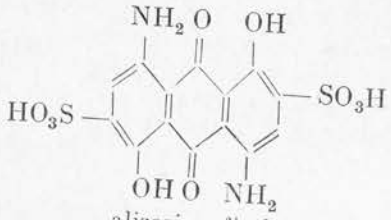
Iată schematizată variația de nuanțe pe care o aduce substituirea antrachinonei în poziția 1, respectiv 4, 5 sau 8 (care sînt echivalente, fiind toate denumite curent poziția α).



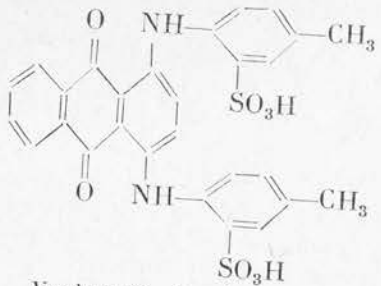
Dacă vom considera și celelalte poziții ale nucleului antrachinonic, adică 2, 3, 6, 7 (denumite obișnuit poziții β) vom înțelege cu ușurință de ce coloranții din această clasă sînt foarte numeroși.

În același timp, nucleul antrachinonic, ca și substituenții legați de el, manifestă o reactivitate chimică ridicată, putîndu-se preta la o multitudine de transformări chimice.

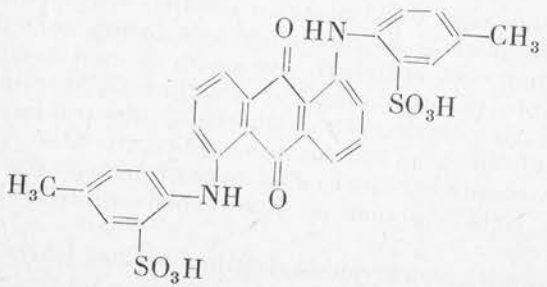
Comentarea diverselor grupe de coloranți antrachinonici ne-ar împinge prea mult în domeniul specialității pure și aride și de aceea nu o vom aborda. Vom aminti totuși că în nucleul antrachinonei vom putea găsi grupări sulfonice pentru solubilizare, apoi grupări hidroxilice sau aminice ca atare sau de care sînt legate alte nuclee aromatice. Iată, mai mult cu titlu de curiozitate, cîteva din miile de exemple, în fruntea cărora se află desigur *alizarina*: *alizarin safirol*, colorant albastru care vopsește lîna în mediu acid, *verdele strălucitor de alizarină* și izomerul său violet, *violetul de antrachinonă*. De remarcat în cazul acestor doi coloranți că, deși substituenții sînt identici, schimbarea poziției lor în nucleul de bază a modificat profund culoarea, de la verde la violet. Acești coloranți vopsesc în special lîna, din băi de vopsire acide. Sărurile de



alizarin safirol

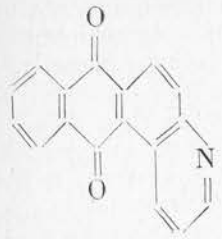


Verde strălucitor de alizarină

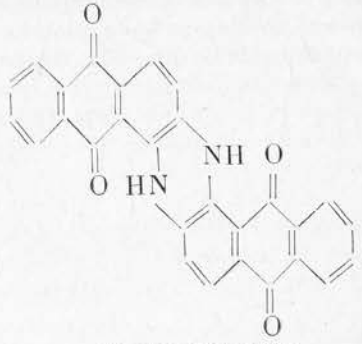


violet de antrachinonă

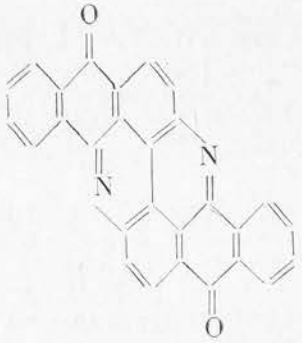
bariu ale unora dintre ei constituie pigmenți stabili la lumină utilizați pentru tipar și tapete.



albastru de alizarină



albastru indantren



galben indantren

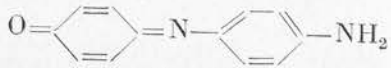
Prin condensări desfășurate în condiții corespunzătare, derivații aminici ai antrachinonei pot forma noi cicluri, proprii unor noi structuri, din ce în ce mai complexe. Un exemplu ne oferă *albastrul de alizarină*, rezultat din aminoalizarină condensată cu glicerină, *albastrul indantren* și *galbenul indantren* sau *flavantren* obținuți prin condensarea aminoantrachinonei cu ea însăși. Aceștia sînt coloranți de cadă care dau pe lînă vopsiri dintre cele mai rezistente.

Și exemplificarea ar putea continua pe încă foarte multe pagini, alcătuind tomuri întregi.

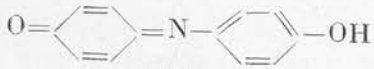
Mai amintim totuși că nucleul antrachinonic, și deci coloranți din această clasă, apare destul de des în regnul vegetal, începînd chiar cu garanța.

Varietatea foarte mare a coloranților antrachinonici, atît ca proprietăți cît și ca nuanțe, a făcut ca aceștia să fie utilizați în cele mai diferite domenii și scopuri.

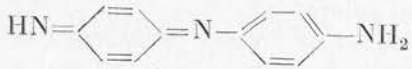
17. *Coloranții chinoniminici* constituie o clasă înrudită cu cei chinonici, deoarece au ca cromofor tot o structură de parachinonă, în care însă una sau chiar ambele grupări carbonilice sînt înlocuite cu grupări azometinice. Teoretic, acești coloranți pot fi considerați că derivă de la una din structurile următoare:



indoanilină

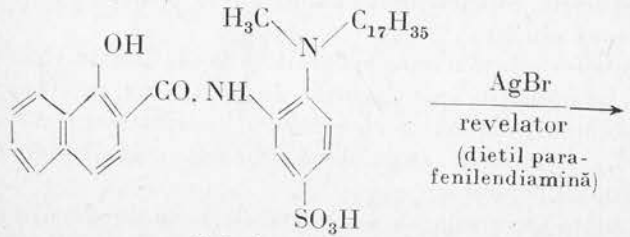


indofenol

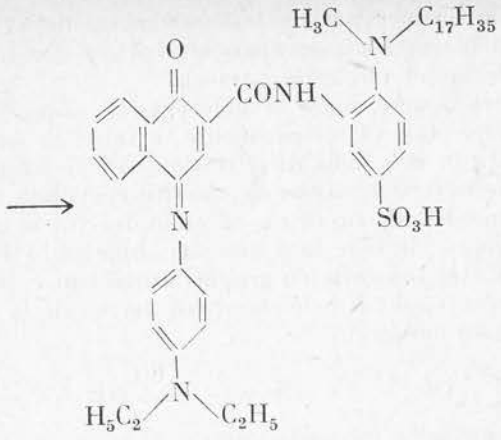


indamină

Coloranții chinoniminici au o mică importanță pentru industria textilă; ei au fost însă amintiți, deoarece fotografia în culori nu ar fi posibilă fără participarea lor. În straturile fotosensibile ale peliculei color sînt incluse anumite substanțe care, în condițiile developării, formează coloranții chinoniminici. Așa, de pildă, formarea culorii albastră - verzuie pe film se datorește unei reacții de forma:



componentă inclusă în stratul fotosensibil



colorant format

Pe căi similare rezultă și culoarea roșie și galbenă, care amestecate cu cea albastră-verzuie dau varietatea de nuanțe a unei imagini color.

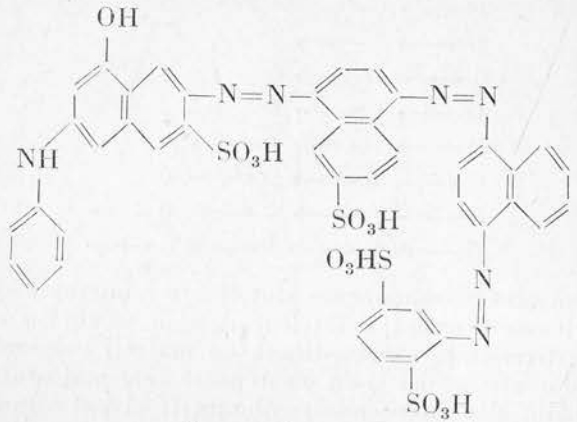
18. *Coloranții azoici* trebuie considerați toți acei coloranți în molecula cărora apar una sau mai multe grupări cromofore azo (—N=N—). Este clasa cea mai numeroasă, deoarece termenii săi se pot obține cu ușurință (diazotare și apoi cuplare) și au prețul cel mai convenabil.

Este interesant de remarcat că, deși vorbim de un singur tip de cromofor și de cîteva tipuri de grupări auxocrome, este totuși destul de greu de realizat o sistematizare riguros științifică a acestei clase de coloranți. Explicația o constituie faptul că la diazotare și cuplare pot participa cele mai diferite componente, conducînd la structuri care de care mai ciudate.

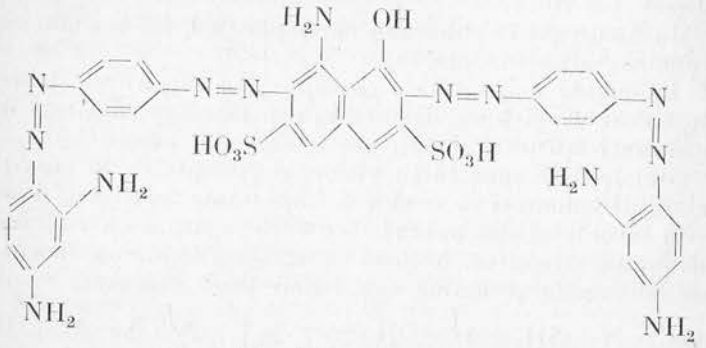
Pentru o schematizare generală se poate lua în considerație numărul de grupări azo; în acest caz va fi vorba de coloranți monoazoici, disazoici, trisazoici, polikisazoici, conținînd deci una, două, trei sau un număr oarecare de grupări cromofore.

În afară de crisoidină — monoazoic, roșu Congo disazoic prezentați într-un capitol anterior, vom mai cita cîteva

exemple: *albastru sirius FG* — trisazoic sau *negru Columbia rezistent G extra* — tetrakisazoic.



albastru sirius FG



negru Columbia rezistent G extra

Adevărate exemple de virtuozitate chimică în care s-au îmbinat armonios priceperea și răbdarea.

Obținerea diverșilor coloranți azoici poate fi schematizată în felul următor: dacă notăm cu D o componentă disazoică oarecare și cu C o componentă de cuplare, iar legarea lor o simbolizăm printr-o săgeată, se pot lua în

consideraţie o multitudine de posibilităţi de sinteză. Cele mai frecvent practicate sînt însă următoarele:

D → C

D → C → C

C ← D → C

D → C ← D

D → C ← D → C

C ← D → C ← D

C ← D → C ← D → C

D → C ← D → C ← D

Cum aceste componente sînt foarte numeroase şi foarte felurite ca structură, se înţelege, desigur, că ele vor conduce la o diversitate extraordinară de materii colorante.

Coloranţii azoici şi-au găsit poate cele mai multe aplicaţii din cîte au cunoscut coloranţii; ei pot vopsi direct sau cu mordanţi, în baie acidă sau neutră, pot fi solubili sau insolubili, se pot forma în baia de vopsire sau chiar direct pe fibră.

În mod egal ei colorează mase plastice, fibre sintetice, cauciuc, alimente etc.

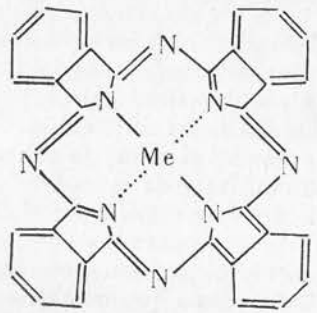
În imensa majoritate a cazurilor dau vopsiri rezistente, în culori vii şi pure. De aceea, din întreaga cantitate de coloranţi fabricaţi astăzi, peste 50% sînt azoici.

Mai trebuie spus că în viitor se aşteaptă ca în această clasă de coloranţi să se obţină importante realizări, datorită recentelor descoperiri făcute în legătură cu cuplarea denumită *oxidativă*. Aceasta constă în a oxida un amestec de hidrazone şi amine sau fenoli după schema:

$$>C=N-NH_2 + Ar-OH \longrightarrow >C-N=N-Ar-OH$$

şi permite să se obţină compuşi azoici care sînt imposibil de preparat pe căile clasice.

19. *Coloranţii ftalocianinici* au ca schelet de bază *ftalocianina*, un compus a cărui structură se aseamănă cu a heminei şi clorofilei. Primul colorant din această clasă, *albastrul monastral* fabricat în 1931, conţine ca metal cuprul, fiind de fapt o ftalocianină cuprică. Colorantul este insolubil, dar poate fi utilizat ca pigment, cu proprietăţi incomparabil mai bune decît a celor minerali. Prin clorurare se obţine un pigment verde, iar prin introducerea unor grupări sulfonice sau carboxilice se obţin coloranţi solubili, care dau vopsiri albastre sau verzi excepţional de rezistente.



ftalocianină

În ultima vreme, anumite firme producătoare au reuşit, pornind de la produşi intermediari anume aleşi, să sintetizeze chiar pe fibre ftalocianine de cupru sau nichel, cu colorаţii extrem de vii şi foarte apreciate pentru marea lor rezistenţă; acestea fac parte din seria denumită comercial *ftalogene*.

20. *Coloranţi cu structură necunoscută*, destul de numeroşi şi de utilizaţi, sînt cei care rezultă din reacţii al căror mecanism de desfăşurare este insuficient sau chiar de loc lămurit.

Un astfel de exemplu sînt *coloranţii de sulf*, obţinuţi prin topirea celor mai diverse substanţe organice cu polisulfură de sodiu şi sodă caustică. După natura substanţei iniţiale, după timpul şi temperatura de încălzire se pot obţine o varietate largă de coloranţi, denumiţi comercial *imedial* sau *hidron*. Ei vopsesc fibrele vegetale, din băi alcaline, în toate tonurile afară de roşu.

Încălzind un amestec de anilină şi nitrobenzen, timp îndelungat, la 170°, se obţin o serie de coloranţi denumiţi generic *nigrosine*. Acestea sînt fie solubile în apă, vopsind mătase şi lînă în negru, fie insolubile, fiind utilizate ca pigmenţi. Producţia lor este apreciabilă, depăşind 15 000 t pe an.

Sub numele de *ursoli* se grupează o serie de coloranți rezultați din oxidarea aminelor sau a aminofenolilor. Ei sînt utilizați la vopsirea perilor și blănurilor, iar culoarea se dezvoltă după ce materialul de vopsit, umezit cu soluția compusului organic ales, este tratat cu oxidanți (de obicei apă oxigenată).

Oprindu-ne aici cu comentariile referitoare la chimia și structura coloranților, credem că, deși nu am reușit decît o schițare fugară a problemelor, cititorul și-a putut face o imagine a coordonatelor acestui domeniu. Sau cel puțin a înțeles că pentru a lămuri și a realiza atîtea structuri a fost nevoie de o uriașă cantitate de muncă.

Să vedem acum care este clasificarea coloranților făcută de vopsitor. El urmărește punctul de vedere practic, aplicativ, și de aceea, lăsînd pe un plan secundar structura coloranților, îi va ordona după proprietățile lor tinctoriale.

Stabilirea acestor proprietăți s-a făcut în strînsă legătură cu natura chimică a suportului textil pe care urmează a se aplica numai anumiți coloranți.

Cîtă vreme mecanismul procesului tinctorial nu era cunoscut în profunzime, o asemenea clasificare nu avea decît un suport empiric. Astăzi însă, acest mecanism este binecunoscut, căci cunoaștem, pe de o parte, structura coloranților, iar pe de altă parte, structura și compoziția chimică a fibrelor textile.

Referindu-ne deocamdată numai la fibrele naturale, apreciem ca necesare unele precizări. Lîna și mătasea au o pondere apreciabilă în cadrul acestei categorii de fibre. Ele sînt de natură proteinică, avînd în compoziția lor un număr variabil de aminoacizi legați în lanțuri polipeptidice. Din această cauză, caracterul lor chimic este amfoter: prin intermediul grupărilor aminice reacționează cu acizii ca niște baze, iar prin intermediul grupărilor carboxilice reacționează cu bazele ca niște acizi. În acest din urmă caz apar și degradări însemnate ale fibrei, deoarece un mediu puternic alcalin rupe lanțurile polipeptidice.

Bumbacul însă este astfel alcătuit, încît are o comportare exact opusă fibrelor proteinice: rezistă foarte bine mediului alcalin (bazic), dar se deteriorează rapid sub acțiunea acizilor. Fiind alcătuită din resturi de glucoză înlănțuite, într-un număr apreciabil, fibra de bumbac sau fibra celulozică în general conține un număr mare de grupări oxidril, al căror caracter slab acid îi permite să reacționeze cu bazele.

Pornind de la aceste considerente (asupra cărora vom mai reveni) vom înțelege că, în general, fixarea coloranților pe fibrele textile urmează un mecanism chimic sau mai bine zis fizico-chimic, dacă ținem seama și de alte fenomene ce apar la vopsire, ca de exemplu: adsorbția colorantului la suprafața fibrei, difuzia sa în interior, dizolvarea sa în substanța fibrei etc.

Plecînd de la asemenea considerente, clasificarea tinctorială împarte coloranții în următoarele grupe:

1. *Coloranții acizi* sînt coloranți cu caracter acid, conținînd de obicei în molecula lor grupări sulfonice $-SO_3H$, hidroxilice $-OH$ sau carboxilice $-COOH$ libere. Ei vopsesc fibrele proteinice (lînă, mătase) în soluție slab acidă, fixîndu-se de ele prin combinare cu grupările lor aminice cu caracter bazic. De aceea, ei pot trece integral pe fibră, baia de vopsire rămînînd aproape incoloră la sfîrșit. Din punct de vedere structural, coloranții acizi pot fi foarte diverși: azoici, antrachinonici, xantenici etc. Exemplu: alizarin safirol.

2. *Coloranții bazici* sînt cei al căror caracter chimic se datorește grupărilor aminice libere — NH_2, conținute în molecula lor. Ei vopsesc fibrele proteinice în baie neutră, combinîndu-se cu grupările acide din lînă sau mătase. De asemenea pot vopsi fibre celulozice (bumbac) după o prealabilă mordansare cu tanin sau cu săruri de antimoniu. Ca tipuri structurale pot fi întîlniți coloranții azoici, acridinici, fenazinici, fenotiazinici, di- și trifenilmetanici etc. Reprezentanți: fucsina, crisoidina.

3. *Coloranții substantivi* au proprietatea de a vopsi direct din baie neutră atît fibrele proteinice, cît mai ales cele celulozice. Fixarea lor pe fibră se face în special pe cale fizică, prin intermediul unui proces de adsorbție la suprafața fibrei. Din acest motiv, băile lor de vopsire nu sînt total epuizate, o parte din colorant, cam 30%, rămînînd nefolosit. Din motive de economie, o asemenea baie de vopsire poate fi împrospătată și reutilizată. Vopsirea decurge foarte bine dacă în baie se introduc și anumite cantități de sare de bucătărie. Tipul reprezentativ al acestor coloranți este roșul de Congo.

4. *Coloranții cu mordant* nu pot vopsi direct fibrele. Pentru aceasta ele sînt tratate în prealabil cu anumite săruri minerale (alaun[1] de aluminiu, de crom, de fier) sau cu tanin și emetic (sare de antimoniu și potasiu a acidului tartric). Colorantul aplicat ulterior formează cu mordantul un așa-zis „lac" insolubil și bine fixat pe fibră. Din acest punct de vedere, mordansarea ne apare ca o interpunere între colorant și fibră a unui compus chimic care se leagă strîns de ambii parteneri. Este firesc să se utilizeze o astfel de cale ocolită, deoarece, în multe cazuri, caracterul acid sau bazic al fibrei este foarte slab, ca și caracterul bazic sau acid al coloranților, motiv pentru care nu poate avea loc o reacție intensă între cei doi componenți. Mordantul însă participă în mod direct și intens la un astfel de proces și el însuși fixează colorantul de fibră sub forma lacului. De aceea, după natura mordantului, cu unul și același colorant se pot obține diverse colorații. Așa, de pildă, alizarina cu mordant de aluminiu dă o colorație roșie intensă, cu mordant de crom — violet-brună, cu staniu — violet-roșie, iar cu fier — neagră. Coloranții cu mordant se mai numesc și coloranți „metalizabili" sau pentru cazul particular al tratării cu alaun de crom — „cromatabili".

Acești coloranți pot fi livrați în consum și sub forma directă a complexului cu metal, aplicîndu-se la vopsire simultan și mordantul și colorantul. Este cazul coloranților „metaliferi" sau „metacrom".

Ca tipuri structurale întîlnim în această grupă coloranți antrachinonici, azoici, azometinici, xantenici, fenoxazinici etc. Ca reprezentant principal se consideră alizarina.

Toate aceste patru grupe au un caracter comun, și anume: coloranții care le alcătuiesc sînt în totalitatea lor solubili în apă și de aceea aplicarea pe fibre se face din soluții apoase.

5. *Coloranții de cadă* sînt insolubili în apă. Dizolvarea lor se face prin reducere în mediu alcalin, adică prin tratare cu un agent reducător cum este hidrosulfitul de sodiu, sulfatul feros, clorura stanoasă, glucoza, pulberea de zinc, după tipul de fibră supus vopsirii (proteinic sau celulozic) și

[1] Alaunii sînt sulfați dubli ai unui metal trivalent și ai unuia monovalent. $(SO_4)_2AlK$ este alaunul propriu-zis sau piatra acră.

după natura colorantului utilizat. Prin reducere acesta trece în formă incoloră, denumit leucoderivat (vezi p. 170) complet solubil. Această soluție formează „cada" colorantului. Fibrele supuse vopsirii sînt înmuiate în cada colorantului și apoi lăsate să se usuce la aer. Sub acțiunea oxigenului din aer însă, înainte de uscare, fibrele se colorează intens în culoarea dorită, deoarece leucoderivatul se oxidează înapoi la colorantul insolubil, care se precipită în interiorul fibrei, realizînd vopsiri dintre cele mai rezistente. În această grupă intră coloranți indigoizi, antrachinonici, ftalocianici etc. Prototipul acestora este indigoul; tot coloranți de cadă sînt și cei de tip indantren[1].

6. *Coloranții de sulf* sînt cei a căror aplicare se face într-o formă analogă cu a celor de cadă. Fiind insolubili, ei se solubilizează cu ajutorul sulfurii de sodiu în mediu alcalin. Din acest motiv, ei nu pot fi aplicați decît pe fibrele celulozice (cele proteinice se distrug datorită mediului alcalin).

7. *Coloranții de developare* sînt, de asemenea, complet insolubili în apă. Ei se formează direct pe fibră, prin combinarea unor produse solubile. De obicei se înmoaie fibra în soluția unei componente de cuplare și apoi în cea a unei sări de diazoniu convenabil aleasă pentru a forma un colorant insolubil. Deoarece operația se desfășoară la temperaturi scăzute (în jur de 0°C), acești coloranți au căpătat și denumirea de *coloranți de gheață*. Ei pot fi *coloranți azoici din seria azotolilor (naftol A.S.)*, *ftalocianinici* din seria ftalogenelor etc.

Tot aici sînt incluși și acei coloranți care rezultă pe fibră prin oxidarea unor compuși cu care a fost în prealabil îmbinată. Este cazul ursolilor, coloranți pentru păr și blănuri.

8. *Coloranți de dispersie* sau plastosolubili sînt cei care servesc la vopsirea fibrelor de acetat de celuloză, de nailon, tergal, relon, rolan ca și la fabricarea diverselor lacuri și emailuri de acoperire. Dispersați puternic în apă (în stare fin divizată) ei se fixează foarte rezistent de fibră pe care o colorează permanent. Ei pot fi coloranți antrachinonici, dar mai ales azoici din seria comercială *reliton* și *relitazol*.

[1] Denumirea lor provine din împreunarea cuvintelor indigo și antrachinonă, fiind coloranți de cadă din clasa celor antrachinonici.

O problemă esențială și destul de dificilă ridicată de acești coloranți constă în găsirea unui procedeu adecvat de dispersare avansată care să realizeze particule de dimensiuni cît mai reduse — 0,5 — 1μ, capabile să pătrundă cu ușurință în interiorul fibrei.

9. *Pigmenții* sînt și ei insolubili în mediul în care sînt utilizați. Sînt folosiți în industria vopselelor (acuarele și lacuri de acoperire) sau pentru colorarea în masă a diferitelor articole în cursul fabricării lor (filarea fibrelor sintetice, extruderea sau mularea unor materiale plastice etc.) sau, în sfîrșit, pentru colorarea cauciucului, a tapetelor și a zugrăvelilor.

Pigmenții pot fi coloranți azoici, ftalocianinici, metinici, xantenici etc.

Dacă reunim într-un ansamblu general cele două clasificări cu care am făcut cunoștință vom obține un tablou ca cel de la pag. 187.

Cîteva concluzii se impun aproape de la sine: în aceeași grupă tinctorială pot apărea cele mai diferite forme structurale și invers, coloranții aceleiași clase chimice pot manifesta proprietăți tinctoriale foarte diferite. Din acest din urmă punct de vedere se observă că locul întîi îl ocupă coloranții azoici, urmați apoi de cei antrachinonici și ftalocianinici. Aceasta este cauza pentru care circa 75% din producția mondială de coloranți aparține acestor trei clase.

Știința în general și chimia în particular este asemenea unei corăbii cu toate pînzele în vînt, străpungînd cu îndrăzneală meleaguri mereu și mereu noi. De aceea este firesc să așteptăm și în acest domeniu noutăți. Într-adevăr, în ultimul deceniu au fost descoperiți noi coloranți, ale căror proprietăți nu pot fi incluse în nici una din grupele de care am vorbit pînă acum.

De aceea va fi necesar să completăm clasificarea.

CEA MAI NOUĂ CLASĂ DE COLORANȚI

La aniversarea centenarului moveinei, în 1956, chimiștii englezi au ținut să cinstească în modul cel mai adecvat memorabila descoperire a lui Perkin. Ei au prezentat o nouă clasă de coloranți denumită, și de chimist și de

Corelația dintre clasificarea structurală și cea tinctorială a coloranților.

COLORANȚI	SOLUBILI				INSOLUBILI				
	acizi	bazici	direcți	cu mordant	de cadă	de sulf	de dezvoltare	de dispersie	Pigmenți
Nitro									
Nitrozo									
Difenilmetanici									
Trifenilmetanici									
Xantenici									
Chinolinici									
Acridinici									
Fenazinici									
Fenoxazinici									
Fenotiazinici									
Metinici									
Azometinici									
Indigoizi									
Chinonici									
Naftochinonici									
Antrachinonici									
Chinoniminici									
Azoici									
Ftalocianinici									
Struct. necunosc.									

NOTĂ — casetele cu negru indică coloranți descoperiți în ultimii 20 de ani.

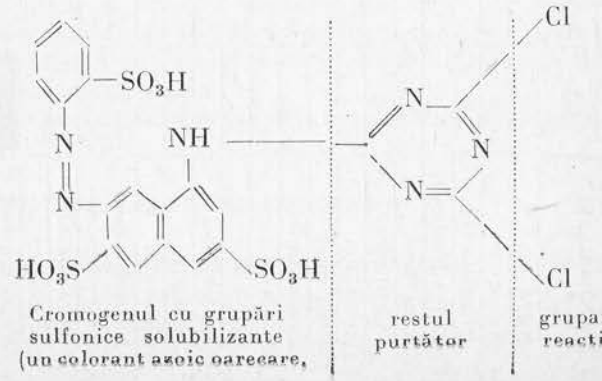
vopsitor, *coloranți reactivi*. Interesul pe care l-a suscitat această descoperire a fost cel puțin egal, dacă nu mai mare decît cel provocat, cu un secol în urmă, de moveină. O măsură a acestui interes o constituie numărul de patente înregistrate de diverse firme producătoare și institute de cercetare. În 1956 s-au acordat 32 de brevete, în 1959 s-a ajuns la 169, în 1960 la 235, iar în 1964 la peste 500.

În fapt este vorba de o serie de coloranți care, datorită unor particularități structurale, au proprietatea de a se fixa pe fibre prin reacții chimice, formînd legături covalente cu substanța fibrei. Rezultă astfel vopsiri extraordinar de rezistente, cărora li se adaugă o strălucire nemaiîntîlnită. Inițial coloranții de acest fel au fost aplicați numai pe fibre celulozice, dar apoi domeniul de utilizare s-a extins și la cele proteinice și poliamidice.

Schematic, un colorant reactiv este compus dintr-o moleculă de colorant mai mult sau mai puțin obișnuit — care conține cîteva grupări solubilizante ($-SO_3H$) — unită cu un rest purtător al uneia sau mai multor „grupări reactive". El poate fi formulat în general astfel:

$$S - Cr - P - X,$$

unde S reprezintă grupările solubilizante, Cr — un cromogen, P — restul purtător al grupării reactive și X — gruparea reactivă. Pe un exemplu concret, cum este cazul colorantului denumit *roșu strălucitor Procion 2 BS*, vom localiza:



Cromogenul cu grupări sulfonice solubilizante (un colorant azoic oarecare,

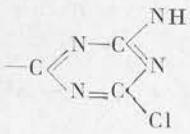
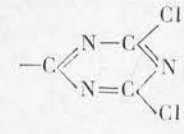
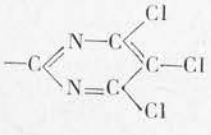
restul purtător

gruparea reactivă

După structura colorantului cu rol de cromogen putem vorbi de coloranți reactivi derivați de la cei azoici, antrachinonici sau ftalocianinici. Iată că și de data aceasta vorbim de cele trei mari clase!

Coloranții reactivi s-au diversificat prin interpunerea între gruparea reactivă și cromogen a numeroase tipuri de resturi purtătoare, dar și prin alegerea celor mai variați cromogeni.

Printre tipurile de resturi purtătoare ale grupării reactive, care au fost brevetate, ne reținem atenția în mod deosebit următoarele:

Restul purtător	Denumirea restului	Denumirea comercială a seriei
	monoclortriazina	Cibacron Procion H
	diclortriazina	Procion
	triclorpiramidina	Reacton Drimaren
$-SO_2-CH_2-CH_2.O.SO_3H$	hidroxietilsulfonă, ester	Remazol Remalan
$-SO_2-NH-CH_2-CH_2-O.SO_3H$	hidroxietil sulfonamidă, ester	Permafix Levafix

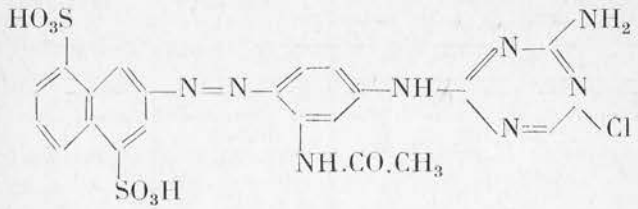
Pînă nu de mult, coloranții reactivi cu asemenea resturi purtătoare ale grupării reactive erau cei obișnuiți mai ales în vopsirea fibrelor celulozice; recent au apărut alte serii comerciale destinate special fibrelor poliamidice *(procinil)*

sau proteinice *(cibalan)*. Și numărul lor continuă să crească, astfel că la apariția acestei cărți vor fi multe noutăți pe care acum, cînd o trimitem la tipar, nu le putem prevedea.

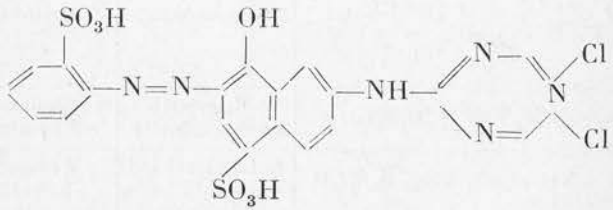
Principiul de aplicare al acestor coloranți este foarte simplu și deosebit de rapid. Fibra este tratată într-o baie de vopsire sau prin fulardare[1] cu soluția de colorant, și apoi este trecută într-un mediu alcalin — carbonat de sodiu (sodă obișnuită) — la o temperatură ce variază între cea obișnuită și 70°C. Aici are loc reacția dintre colorant și fibră, adică fixarea sa. Se spală și se săpunește țesătura la cald, apoi la rece și se lasă să se usuce.

Pe un asemenea principiu s-au elaborat procedee atît continue cît și discontinue, adaptate la instalațiile moderne de vopsire, obținîndu-se excelente rezultate.

Iată mai departe, cu aspect informativ, cîțiva coloranți reactivi dintre cei mai utilizați:

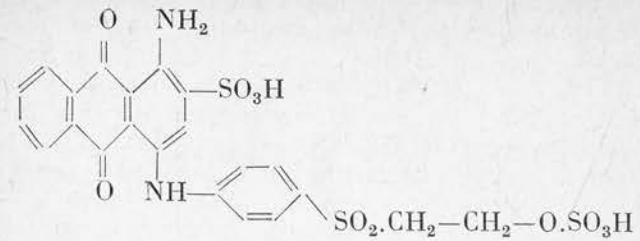


galben Cibacron R



portocaliu strălucitor Procion GS

[1] Fulardarea este operația care constă în impregnarea unei țesături cu o soluție, urmată de o stoarcere controlată, care are loc prin trecerea printre două rulouri ce pot fi apropiate mai mult sau mai puțin, după voință.



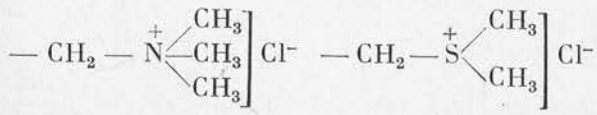
albastru strălucitor Remazol R.

Este vorba de *galben Cibacron R*, *portocaliu strălucitor Procion GS*, *albastru strălucitor Remazol R*.

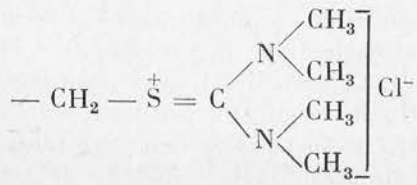
Ei dau minunate vopsiri pe bumbac, ca și pe lînă sau mătase.

Coloranții reactivi se vor dezvolta mult în viitor, dar nu vor putea totuși înlocui celelalte tipuri de coloranți, deoarece sînt încă foarte multe scopuri cărora nu le corespund. Cel puțin deocamdată.

Tot o noutate a perioadei postbelice o constituie *coloranții cationici*, descoperiți prin 1956-1957. Sînt obținuți prin transformarea unor pigmenți ftalocianinici sau azoici, ce conțin nuclee benzenice sau heterociclice, în produși solubili în apă. Această transformare se face prin introducerea în nucleul benzenic sau heterociclic din molecula pigmentului a uneia sau mai multor grupări cationice, de tipul

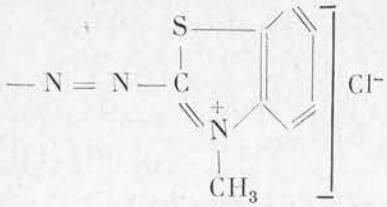


amoniu cuaternar sulfonium

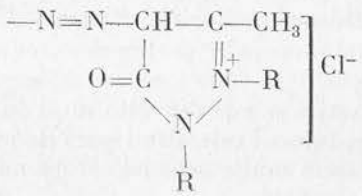


tiouronium

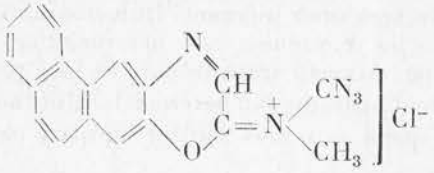
sau de tip heterociclic, ca de exemplu:



grupare cationică cuaternară a nucleului benzotiazolic

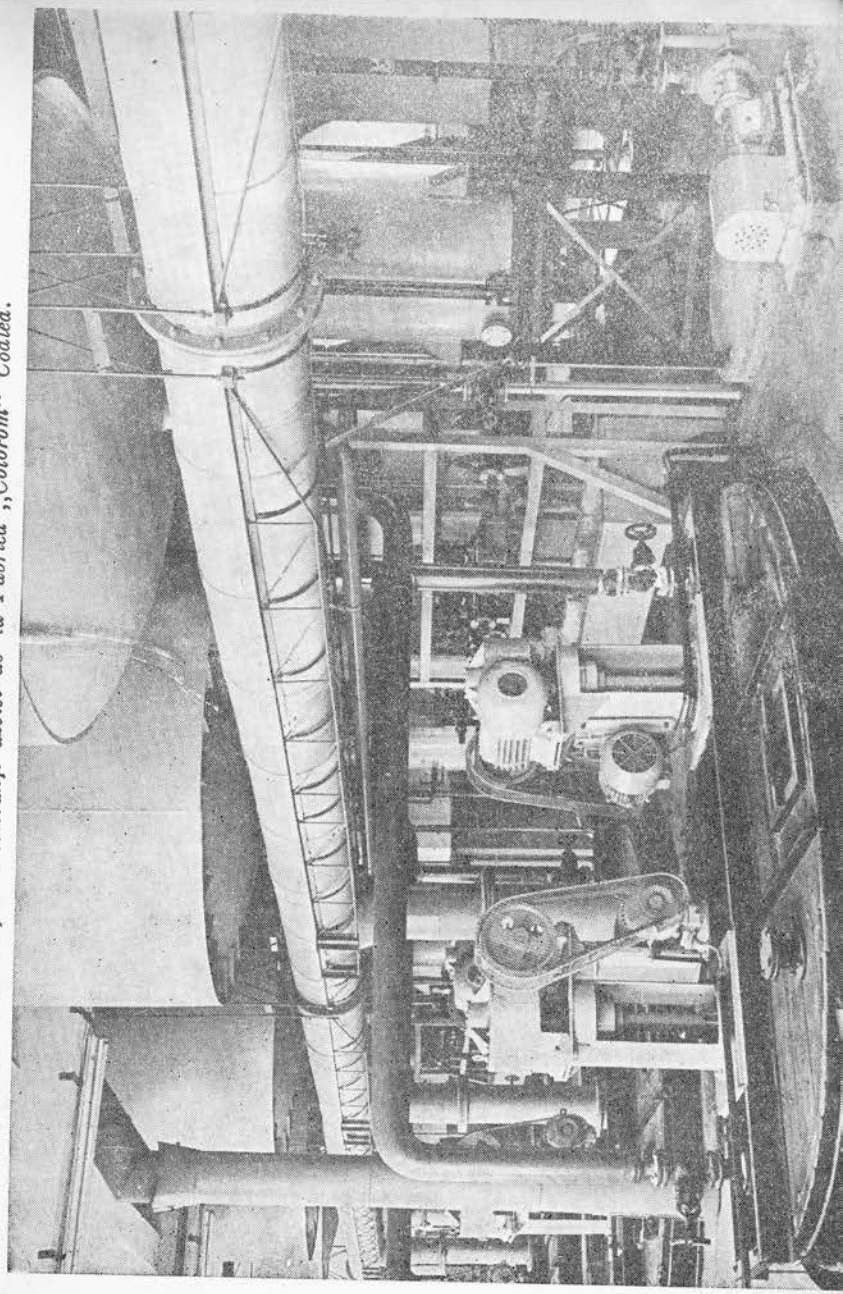


grupare cationică cuaternară a nucleului pirazolonic



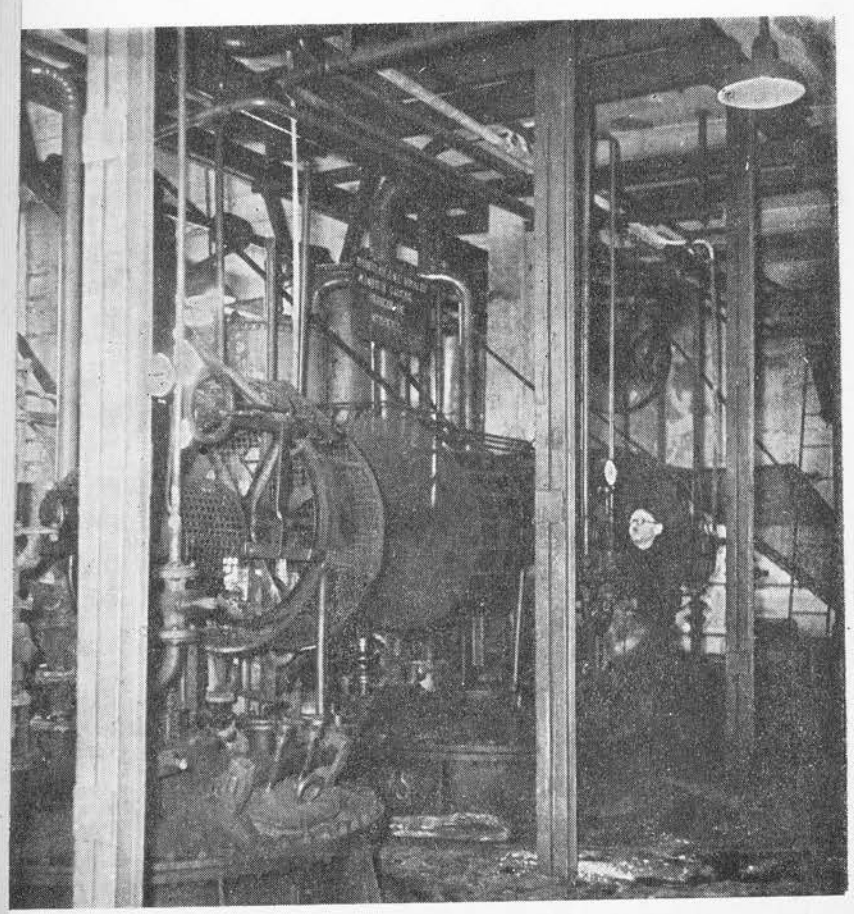
grupare cationică cuaternară a nucleului fenoxazinic

Vopsirea se face introducînd fibre textile în soluția apoasă a unor astfel de coloranți; după trecerea în baie alcalină, la temperatura de 80°C, gruparea cationică este scindată, iar colorantul precipită în interiorul fibrei sub forma unor particule foarte fine. În această stare el se fixează perfect pe fibră. Coloranții cationici și-au găsit multe întrebuințări atît în tehnica vopsitoriei textile, cît și în alte domenii. Ei au fost aplicați cu rezultate foarte bune în special la colorarea fibrelor sintetice de tip poliacrilonitrilic (denumite la noi fibre melana).



Hala căzilor de cuplare din secția de coloranți azoici de la Fabrica „Colorom" Codlea.

Secția coloranți de sulf de la Fabrica „Colorom" Codlea.



CINE NU ARE NEVOIE DE COLORANȚI....

Care sînt domeniile de activitate ale omului modern în care sînt necesari coloranții? Înainte de a le enumera, să stabilim scara de proporție între producție și consum, dar nu sub aspectul cantitativ, căci cît se produce, tot atît se și consumă; ne interesează raportul dintre numărul unităților producătoare și respectiv consumatoare.

Să limităm problema la țara noastră și să privim harta alăturată. Pe ea apar două orașe producătoare și 40 consumatoare de coloranți. Această comparație vorbește de la sine despre marea varietate de scopuri cărora le sînt destinați coloranții. Se înțelege de la sine că această comparație se referă la scara consumului industrial, nu casnic, căci pentru utilizările individuale mărunte, de toate zilele, abia dacă se consumă cîteva tone pe an.

Dintre industriile consumatoare de coloranți, cea care absoarbe mai mult de trei sferturi din producție este cea textilă. Urmează apoi, în ordinea ponderii specifice în totalul consumului, industria hîrtiei, a pielăriei, a blănurilor, a lacurilor și vopselelor, a materiilor grase, a cernelurilor de scris și imprimat, a cauciucului, a materialelor plastice, a construcțiilor, a fotografiei, a produselor alimentare și a multor altor industrii care au ca obiect de prelucrare cele mai diverse materii prime (coarne, pene, sidef, fildeș etc.).

Mai sînt de considerat și unele întrebuințări speciale, deși limitate, cum sînt cele referitoare la colorarea preparatelor pentru microscopie, la combaterea unor dăunători (plante și insecte), la prepararea unor produse farmaceutice sau cosmetice, la stabilirea caracterului acid sau bazic al unei soluții în analiza chimică etc.

Dacă ținem seama de varietatea aplicațiilor coloranților, nu este lipsit de interes să știm care sînt factorii ce intervin la alegerea, dintre miile de coloranți, a celui mai corespunzător scopului urmărit și care sînt condițiile pe care acesta trebuie să le îndeplinească.

Trebuie, mai întîi, să ținem seama de natura suportului supus colorării și de efectul coloristic ce urmează a fi realizat; interesează apoi soliditatea pe care este necesar să o posede colorația obținută în condițiile de utilizare

Orașe producătoare și consumatoare de coloranți în țara noastră

optimă a materialului vopsit. Se urmărește apoi ușurința de aplicare a colorantului, precum și prețul său de cost.

Așa, de pildă, nu vom putea vopsi fibre celulozice cu coloranți acizi și nici fibre proteinice cu coloranți de sulf fără ca acestea să sufere degradări apreciabile; cauciucul îl vom colora cu alți coloranți decît cei destinați pieilor sau blănurilor. Rezistența unor vopsiri textile trebuie să corespundă altor condiții decît cele impuse cernelurilor, iar proprietățile cerute coloranților pentru farduri sînt cu totul altele decît cele pe care le au coloranții pentru construcții. De asemenea, dintre doi coloranți, unul reactiv și altul de cadă, la rezultate egale va fi ales primul, fiind mult mai ușor de aplicat. În fine, cînd este vorba de a colora un obiect ieftin prin natura lui, nu vom apela la coloranți scumpi, ci ne vom orienta către unul convenabil și ca preț, dar și ca rezultat.

Iată de ce gama de coloranți produși trebuie să fie foarte vastă, atît ca nuanțe și tonuri cît mai ales ca proprietăți.

Deși latura coloristică a industriei textile — vopsitoria — a fost practicată din cele mai vechi timpuri, nu poate fi însă vorba de procedee științifice, stabilite pe baza unor minuțioase cercetări, decît de la apariția coloranților sintetici. Într-un interval de aproape un secol, tehnica de lucru și instalațiile vopsitoriei s-au schimbat fundamental.

Apariția fibrelor sintetice a pus noi probleme vopsitoriei. Aceasta a făcut ca în ultimii 20—30 de ani să se elaboreze procedee de vopsire ce nici nu puteau fi închipuite la începutul secolului nostru.

Marile manufacturi, care realizează prelucrarea textilă sub toate aspectele ei (torsul, țesutul, albirea, vopsirea, apretarea, călcarea etc.), au fost nevoite să-și organizeze astfel producția, încît să ofere consumatorului mărfuri de calitate cît mai superioară și la un preț de cost cît mai mic posibil. Volumul crescut de cereri a determinat, la rîndul său, adoptarea unor procedee de mare productivitate.

Toate aceste probleme economice au fost și continuă să fie rezolvate de numărul imens de cercetări menite să îmbunătățească continuu producția industriei textile. Coloriști și textiliști, fizicieni și chimiști, mecanici și electricieni — toți își unesc și își coordonează efortul în vederea aceluiași scop: calitatea și productivitatea.

Unul din secretele vopsirii, descifrat mulțumită acestor cercetări, a fost că afinitatea tinctorială a fibrelor textile este direct legată de constituția lor chimică și de structura lor internă (cristalinitate, grad de orientare al lanțurilor macromoleculare).

Deoarece în prezent sînt utilizate în practică circa 50 de tipuri diferite de fibre textile, cu o producție totală ce depășește 25 000 000 t anual, nevoia unei clasificări a acestora apare evidentă. Criteriile de clasificare sînt numeroase (originea fibrelor, compoziția chimică, modul de obținere, comportarea față de apă, proprietățile tinctoriale etc.), dar noi ne vom opri asupra ultimului din cele enumerate.

Dacă ținem seama de tipurile de coloranți cu care se pot vopsi diversele fibre textile, acestea vor putea fi clasificate după cum urmează.

1. *Fibre celulozice*, clasă din care fac parte: bumbacul, inul, iuta, rafia, cînepa, mătasea artificială (viscoză și cupro-amoniacală). Deoarece absorb apa (sînt hidrofile), pot fi vopsite din medii apoase. În acest scop pot fi utilizați coloranți direcți, de developare, de cadă, de sulf sau reactivi, precum și unii coloranți bazici, dar după o prealabilă mordansare a fibrei.

Inul, iuta, rafia, cînepa au în compoziția lor, alături de componentul pur celulozic, și componente străine, care pot împiedica pătrunderea colorantului în interiorul fibrei; de aceea la vopsirea lor se prelungește timpul de lucru sau se operează în prezența unor auxiliari care ușurează această pătrundere.

În cazul viscozei, aceasta poate fi vopsită chiar în procesul de obținere, prin încorporarea pigmenților dispersați în soluția vîscoasă de xantogenat de celuloză, înainte de filare. Asemenea pigmenți trebuie să aibă particule foarte regulate și de dimensiuni foarte mici, rezistînd în același timp la acțiunea reducătoare și alcalină a mediului. În acest scop sînt utilizați pigmenții denumiți comercial *celoizi*, cu structură azoică.

2. *Fibre din esteri ai celulozei*, clasă din care fac parte mătasea acetat, propionat etc. (de celuloză). Ele sînt hidrofobe (nu absorb apa) și de aceea vopsirea lor se face după tehnici speciale, cu coloranți de dispersie *(reliton, reli-*

tazol). Se poate proceda la colorarea în masă a fibrelor prin dispersarea, în soluția de filare, a unor pigmenți insolubili sau a unor coloranți solubili în solventul cu care se lucrează. În acest din urmă caz se întrebuințează anumiți complecși metaliferi ai unor coloranți azoici.

3. *Fibre proteinice*, clasă în care se include lîna, blănurile, perii de animale, mătasea, pieile, fibrele caseinice etc. Ele pot fi vopsite din băi apoase cu coloranți acizi, de mordant, bazici, reactivi, mai rar direcți și de cadă, cei mai utilizați fiind cei acizi.

Din punctul de vedere al tehnicii de lucru, la vopsirea lînii merită să fie menționat noul procedeu continuu *cibafazol*, elaborat de firma elvețiană CIBA[1]. El constă în a fularda țesătura de lînă într-o baie apoasă conținînd colorantul și un produs tensioactiv (detergent) posedînd proprietatea de a forma cu apa un sistem denumit *coacervat*, compus din două faze. Una din ele este uleioasă (apa dispersată în agentul tensioactiv), cealaltă apoasă (agentul tensioactiv dispersat în apă). Colorantul se dizolvă în faza uleioasă, care aderă pe fibra de lînă mult mai bine decît cea apoasă. O vaporizare ulterioară provoacă difuzia colorantului în fibră și fixarea sa. Procedeul oferă rezultate foarte bune mai ales la vopsirea amestecurilor de lînă — fibre sintetice.

4. *Fibre sintetice* alcătuite din polimeri care conțin grupări nesaturate active, capabile să condiționeze fixarea coloranților. Este cazul fibrelor poliamidice (nailon, perlon, capron, relon), poliesterice (terilen, tergal) poliacrilonitrilice (orlon, crilon, rolan, melana).

Vopsirea acestor fibre a ridicat numeroase probleme, deorece sînt destul de hidrofobe și au o structură internă foarte compactă (sînt puțin poroase). Pentru fibrele poliamidice s-au obținut rezultate satisfăcătoare cu complecși metaliferi, cu coloranți de dispersie, reactivi și în unele cazuri chiar cu coloranți acizi antrachinonici.

În cazul fibrelor poliesterice a mai apărut și dificultatea că substanța colorantă nu difuzează bine în fibră decît la

[1] „Chemische Industrie Basel".

o temperatură în jur de 200°C. Se impune deci colorantului, pe lîngă alte condiții, și o bună stabilitate termică. Coloranții azoici de dispersie din seria *esterofili* au rezolvat bine problema.

Fibrele poliacrilonitrilice au dovedit o remarcabilă preferință pentru unii coloranți bazici cu structură azoică, precum și pentru coloranții cationici conținînd resturi de amoniu cuaternar.

5. *Fibre sintetice* alcătuite din polimeri de tipul inert față de coloranți ca, de exemplu, polietilena *(alkaten, politen)*, clorura de polivinil *(rhofil, sniol, isovil)* sau de poliviniliden *(saran, chlorenne, velon)*. Ele sînt puternic hidrofobe și colorarea lor se face destul de greu.

Fibrele polivinilice au putut fi totuși vopsite, la diverse temperaturi, după efectul urmărit, cu ajutorul unor coloranți azoici de dispersie. În schimb, firele polietilenice nu au putut fi vopsite pînă în prezent decît prin colorarea în masă cu ajutorul pigmenților (azoici, ftalocianinici). Deocamdată rezultatele încă nu sînt satisfăcătoare.

6. *Fibre minerale* de tipul azbestului sau al fibrelor de sticlă, care fiind destinate unor utilizări în condiții termice ridicate, nu se supun colorării.

Diversele desene și modele pe care le întîlnim în magazinele de textile sînt realizate în cadrul vopsitoriei prin diverse metode. Ele sînt realizate fie prin țeserea materialului după un model dat, cu fibre colorate în prealabil, fie prin imprimare.

Aceasta se poate face direct, cînd pe un fond oarecare se suprapun modele în două sau mai multe culori, dar mai închise decît fondul.

Se practică, de asemenea, metoda *imprimării indirecte* sau *cu rezerve*. În acest caz, țesătura nevopsită este imprimată după un anumit model, cu substanțe chimice menite să împiedice fixarea coloranților (substanțe cu caracter acid, bazic, reducător sau oxidant, după tipul colorantului utilizat). Se vopsește apoi țesătura și colorantul nu se fixează decît pe locurile „nerezervate", dezvoltînd astfel un fond colorat pe care modelul apare alb. După spălare

el poate rămîne așa sau este colorat ulterior prin imprimare directă.

O altă variantă utilizată industrial este imprimarea prin *ronjare*. În acest procedeu țesătura este mai întîi vopsită integral într-o nuanță unică; se tratează apoi materialul textil cu substanțe (oxidante sau reducătoare) care distrug local colorantul, dezvoltînd astfel un model de imprimare dorit. Acest model (alb pe fond colorat) poate rămîne ca atare sau se poate recolora ulterior, prin imprimare directă.

În general vorbind, vopsirea fibrelor textile este o treabă destul de complexă și care presupune o seamă de cunoștințe de specialitate; nu este însă mai puțin adevărat că sînt și cazuri în care ea este așa de simplă, încît poate fi practicată de oricine dacă are la dispoziție colorant, un vas mai mare, apă și cîteva sfaturi.

Ca model de simplitate vom cita pentru cei interesați vopsirea bumbacului cu coloranți direcți și cu coloranți reactivi, iar a lînii cu coloranți acizi.

În primul caz se procedează astfel: pentru 100 g de bumbac (fibre sau țesătură) se introduc, în 2 l de apă, 2 g de sodă de rufe, 20 g de sare de bucătărie și 3 g de roșu de Congo sau orice alt colorant direct. În baia de vopsire astfel pregătită se introduce materialul, încălzindu-se la 70—80°C timp de o oră. Se scoate apoi, se clătește cu apă rece și se lasă la uscat.

În cazul coloranților reactivi, procedeul este următorul: în 3 l de apă se introduc 50—60 g de sare de bucătărie, 2 g de colorant portocaliu strălucitor Procion GS (sau orice alt colorant reactiv) și 100 g de bumbac. Se lasă 30 de minute, după care se adaugă 15 g de sodă de rufe. Se ridică temperatura la 40—50°C și se ține încă 30 minute. Se scoate materialul, se spală și se usucă.

Fibrele de lînă pot fi vopsite și cu coloranți reactivi după rețeta de mai sus (ca și cele de bumbac), dar în marea majoritate a cazurilor sînt preferați coloranții acizi. În acest din urmă caz, în 4 l de apă se introduc 10 g de sulfat de sodiu, 4 g de acid acetic și 3 g verde strălucitor de alizarină (sau orice alt colorant acid). Se încălzește această baie de vopsire la 50°C și se introduc 100 g de fibre de lînă

spălate și degresate în prealabil. După o jumătate de oră se aduce baia la fierbere și se adaugă 4 g de acid sulfuric. Se mai fierbe apoi o jumătate de oră, după care fibra vopsită se clătește cu apă rece și se lasă la uscat. După același procedeu pot fi vopsite și fibrele de mătase naturală.

În toate cazurile vom obține vopsiri frumoase și rezistente. Pentru simplitatea lor aceste procedee au căpătat cea mai largă răspîndire.

O condiție deosebit de importantă pe care industria textilă o pune tuturor coloranților este rezistența colorărilor sau așa-numita „soliditate" a colorantului. În vederea satisfacerii unor exigențe deosebit de ridicate și pentru a cunoaște pe deplin calitățile vopsirilor realizate, se studiază comportarea acestora față de acțiunea diverșilor agenți fizico-chimici (lumină, spălare, umiditate, clor, acizi, baze, transpirație, căldură etc.). În urma acestui studiu, fiecare colorant studiat obține calificativele sau notele respective. Acestea, desigur, se vor referi la rezistența pe care o colorare realizată o are față de un anume agent fizic sau chimic, de un anumit colorant pe o fibră textilă dată.

Notele ce se pot atribui rezistenței unui colorant au valoarea de la 1 pînă la 8 pentru rezistența față de lumină și de la 1 pînă la 5 pentru ceilalți agenți. Semnificația practică a acestor note este următoarea:

Rezistență la lumină	Rezistență la alți agenți
1 = slabă	1 = slabă
3 = potrivită	2 = potrivită
5 = normală	3 = normală
7 = ridicată	4 = ridicată
8 = excelentă	5 = excelentă

Însemnările din tabelul de la p. 201 pot da o orientare globală asupra rezistenței față de lumină și spălare a colo-

rațiilor rezultate din aplicarea diverselor clase tinctoriale de coloranți pe anumite fibre textile.

Clasa de coloranți	Fibre celulozice (bumbac, in, viscoză)		Fibre proteice (lînă, mătase)		Fibre sintetice (R=relon, T=tergal, M=melana)		
	Lumină	Spălare	Lumină	Spălare	Lumină	Spălare	
Acizi	—	—	1—7	1—4	3—5	1—3	R
Bazici	1—2	2	1—5	3—4	6—7	1—3	M
Substantini	1—7	1—4	1—7	1—3	—	—	—
De cadă	4—8	3—5	7—8	3—5	—	—	—
De sulf	1—4	3—5	—	—	—	—	—
De developare	5—7	4—5	—	—	—	—	—
De dispersie	—	—	—	—	5—7	3—5	T
Reactivi	3—5	5	3—5	3—5	2—4	3—5	R
Cationici	3—7	3—5	5—7	3—5	5—7	3—5	M
Cu mordanți	2—7	2—4	4—7	3—5	2—4	3—5	R

Alegînd cu multă grijă coloranții și procedeele lor de aplicare, industria textilă a realizat adevărate performanțe, putînd astăzi satisface chiar și cele mai dificile și mai pretențioase gusturi. Una din palnșe oferă o imagine, foarte palidă, a posibilităților coloristice ale industriei textile; din păcate însă ea apare ca fiind produsul industriei grafice...

Industria hîrtiei și a produselor de papetărie face, la rîndul său, apel la diverșii coloranți fabricați astăzi. Hîrtia poate fi colorată în masă, încorporînd în pasta de fibre lemnoase soluții diluate de coloranți solubili ieftini (azoici) sau dispersînd în pastă pigmenți insolubili fin divizați. Se poate, de asemenea, proceda la imprimarea hîrtiei cu ajutorul pigmenților organici amestecați cu un suport mineral inert, ca oxidul de zinc, caolinul etc.

Legată de industria hîrtiei s-a dezvoltat, pe baza unei vaste game de coloranți, industria poligrafică. Ea solicită

diverse cerneluri ale căror calități să corespundă condițiilor sale specifice de lucru (tipar adînc, înalt, imprimerie ofset, afișe, cromolitografie etc.).

După scopul cărora le sînt destinate, cernelurile pot fi colorate cu produse foarte diferite. Coloranții bazici solubili în apă sînt utilizați pentru cerneala de scris, combinațiile lor cu acizii grași pentru cerneluri grase (de tipul pastei de stilou) în timp ce în cernelurile de imprimerie se incorporează pigmenți ieftini sau coloranți bazici (azoici, trifenilmetanici, fenazinici) pentru afișele de tiraj ridicat. Dimpotrivă, cernelurile destinate cromolitografiilor și tiparului de lux fac apel la pigmenți ftalocianinici sau metinici cu calități superioare, dar și cu prețuri mai ridicate.

Pielăria și produsele de marochinărie în foarte rare cazuri apar în culoarea lor naturală. Vopsirea unor astfel de materiale ține, în primul rînd, seama de modul în care au fost prelucrate în procesul tăbăcirii.

Pieile tăbăcite cu taninuri sintetice sau cu scoarță de stejar sînt vopsite cu coloranți acizi sau bazici. Pentru pieile tăbăcite în crom cu alauni se pot utiliza, cu bune rezultate, coloranți acizi, de mordant sau complecși metaliferi. În schimb, dacă tăbăcirea s-a făcut în ulei, vopsirea se face de regulă cu coloranți bazici.

În general, coloranții utilizați în acest sector trebuie să fie foarte solubili în apă și cît se poate de puri, pentru a pătrunde cît mai adînc în piele și pentru a da vopsiri perfect uniforme (fără pete). Ei trebuie să reziste la lumină, la frecare, la noroi, la grăsimi, iar după vopsire și lustruire pielea nu trebuie să prezinte efectul „bronzării" — o nuanță caracteristică cu reflexe metalice.

Vopsirea ambelor suprafețe ale pielii, eventual cu o ușoară pătrundere sau o pătrundere completă a secțiunii pielii, se efectuează în butoi și mai rar în haspel. Vopsirea unei singure suprafețe, care este de obicei fața, se efectuează prin aplicarea soluției colorante cu peria sau prin stropire. (Nu trebuie confundată vopsirea pieilor cu cea a obiectelor — pantofi, poșete, haine — pe care se depune prin stropire un strat de vopsea de tip email și care prezintă doar o slabă aderență mecanică).

Înrudită cu pielăria și consumatoare de coloranți este industria blănurilor. Principiul general al vopsirii unor

astfel de materiale se bazează pe oxidarea aminelor sau aminofenolilor cu apă oxigenată după mordansarea perilor cu soluții de bicromat, sulfat de fier sau sulfat de cupru *(ursolii)*. Anumiți coloranți de cadă sau bazici pot fi de asemenea utilizați pentru realizarea unor nuanțe speciale. Astăzi se cunosc foarte mulți ursoli, dar puțini dintre ei sînt utilizați la vopsirea blănurilor și a părului, deoarece majoritatea sînt vătămători, provocînd eczeme sau chiar căderea părului.

Lacurile de acoperire, emailurile și vopselele de ulei trebuie, de asemenea, divers colorate. Ele sînt preparate dizolvînd rășini naturale sau sintetice în solvenți adecvați, adăugîndu-se apoi și substanțe peliculogene (uleiuri sicative, epoxizi, gliptali sau nitroceluloză). După efectul ce trebuie obținut se încorporează în ele pigmenți foarte fin divizați sau coloranți solubili în solvenții respectivi, ca: săruri ale coloranților acizi, complecși metaliferi, ftalocianine sulfonate, coloranți bazici.

Deoarece utilizarea lacurilor și emailurilor se face în primul rînd din motive de protecție a suprafețelor pe care sînt depuse, coloranților utilizați aici li se impun și alte condiții decît cele obișnuite: să nu provoace ei înșiși fenomene de coroziune, să fie rezistenți la intemperii, la apă și la soluții alcaline sau acide.

În industria cauciucului, coloranții se întrebuințează pentru colorarea fabricatelor tehnice, a obiectelor medicale, a încălțămintei, a tălpii, a jucăriilor, a mingilor etc.

Primii coloranți utilizați în aceste scopuri erau pigmenții minerali, singurii care puteau rezista la temperaturile ridicate necesare vulcanizării. În ultimii ani, după descoperirea acceleratorilor organici de vulcanizare, operațiile desfășurîndu-se la temperaturi cu mult inferioare, s-a putut trece la utilizarea pigmenților organici, obținîndu-se culori vii și variate.

Și aici se impun coloranților calități speciale. Astfel ei nu trebuie să aibă vreo acțiune asupra procesului de „îmbătrînire" a cauciucului; ei trebuie să fie foarte stabili la lumină și frecare și să nu dea naștere fenomenului de *migrare*, adică să nu se aglomereze în timp la suprafața obiectului sau să nu treacă de pe un obiect colorat pe altul necolorat (tot din cauciuc), cînd sînt păstrate împreună.

Industria de materiale plastice a devenit în ultimele decenii un serios client al producției de coloranți. În același timp însă, i-a ridicat și multe probleme noi.

Materialele plastice rezultă, ca sinteză, din practicarea unui număr redus de reacții chimice (polimerizare, policondensare, copolimerizare), dar care pot fi desfășurate în cele mai variate moduri și condiții. În fine, pentru a deveni obiect finit, materialul plastic respectiv este prelucrat prin diferite metode fizice și chimice ale căror condiții de desfășurare împiedică folosirea coloranților obișnuiți. A apărut astfel necesitatea unor coloranți speciali cu proprietăți complet noi. Problema a fost rezolvată de pigmenții ftalocianinici sau azoici, ca și de coloranții de dispersie antrachinonici și azoici.

Dintre proprietățile care au făcut ca astfel de coloranți să dea rezultate satisfăcătoare trebuie menționată posibilitatea ce o oferă de a putea fi aduși într-un grad înaintat de dispersie, stabilitatea lor termică și, în fine, faptul că dau colorații pure și rezistente.

Colorarea materialelor plastice se face în masă, fie la prepararea polimerului (polistiren, sticlă plexi) fie la amestecarea polimerului cu plastifianții și materialul de umplutură (aminoplaste, fenoplaste) înainte de obținerea obiectului finit. În toate cazurile, colorantul trebuie să reziste constant la toate tratamentele (de obicei termice) la care este supus polimerul pînă devine produs finit.

Sectorul construcții a făcut și el apel la producția industriei de coloranți, deoarece tapetele, zugrăvelile interioare și exterioare etc., trebuie finisate coloristic în chipul cel mai plăcut. Și aici pigmenții minerali de altădată (pămîntel galben, chinoros, ultramarin, ocru) au fost definitiv înlocuiți de cei organici, ca urmare a unor proprietăți net superioare.

În ansamblurile arhitectonice ca și în construcțiile industriale nu pot fi utilizate culori vii, stridente; dimpotrivă, sînt necesare tonurile pastelate, calde și odihnitoare. În plus, culoarea aplicată, mai ales la zugrăvelile exterioare, trebuie să reziste bine la intemperii și să adere perfect la suprafața zidului.

Colaborarea dintre industria de coloranți și cea de materiale plastice a condus în cele din urmă la soluții de mare

eficacitate: o zugrăveală bună se face astăzi nu cu humă încleiată, ci cu *Vinacet*. Acesta este o suspensie apoasă de acetat de vinil în care se dispersează pigmenți azoici, nitrici sau nitrozici.

Avantajele unui astfel de produs sînt:

— conținut ridicat de substanțe solide (40—60%),

— posibilitatea de a incorpora o mare cantitate de pigment,

— nu are nevoie de disolvanți speciali,

— se usucă foarte repede,

— are mare aderență,

— rezistă perfect la lumină și intemperii.

Pardoselile din materiale plastice, linoleumul, panourile de beton placat — toate sînt colorate cu ajutorul pigmenților organici.

Utilizarea coloranților în fotografie se bazează pe proprietatea unora dintre ei, cum sînt cei cianinici sau xantenici, de a fi buni sensibilizatori ai emulsiilor fotosensibile față de radiațiile luminoase din domeniul vizibil și infraroșu. Coloranții cianinici sînt în special utilizați pentru a realiza fie plăci și filme ortocromatice (sensibile de la violet pînă la galben, adică între 4 000 și 5 700 Å), fie materiale pancromatice, sensibile pe toată întinderea spectrului vizibil, fie chiar materiale sensibile în infraroșu, utilizate în fotografierea de noapte și la mare distanță.

De asemenea, în tehnica fotografiei în culori, unde apar și coloranții chinoniminici, unele cianine manifestă proprietatea de a fi buni sensibilizatori pentru o bandă spectrală anumită, ceea ce a permis realizări deosebite ale fotografiei și filmului color.

Un pretențios consumator de coloranți este industria cosmetică și a săpunului. Tot felul de farduri, creme, paste, parfumuri, lacuri de unghii, și cîte altele, trebuie colorate foarte divers, dar mai ales complet netoxic.

Aici sînt necesari coloranți cu nuanțe vii și pure, solubili în grăsimi și alcool și stabili la acțiunea apei și a alcaliilor. În acest sens au dat deplină satisfacție pigmenții azoici și unii coloranți bazici (comercializați sub denumirea de *sudan*).

Atît săpunurile, cît și toate celelalte produse cosmetice sînt colorate în masă, prin încorporarea pigmentului respectiv în timpul uneia din fazele lor de fabricație.

Procedee și coloranți similari (mai ales bazici de tip sudan) sînt utilizați la colorarea în masă a uleiurilor, a grăsimilor și a cerurilor, obținîndu-se efecte de culoare dintre cele mai variate.

Diversele produse alimentare (mezeluri și preparate de carne, bomboane și prăjituri, băuturi alcoolice și răcoritoare) sînt date în consum după o adecvată colorare. În acest scop au fost aleși cu cea mai mare grijă anumiți coloranți azoici lipsiți complet de orice acțiune vătămătoare și prezentînd maximă stabilitate. În acest scop, Organizația Mondială a Sănătății, revizuind sortimentul de coloranți alimentari, a adoptat în 1958 o listă de 18 coloranți sintetici — din care 14 sînt azoici — cu utilizări alimentare. În această listă apar separat și unii coloranți naturali, ca: șofranul, curcuma etc.

De asemenea aceeași organizație a mai adoptat o a doua listă, cuprinzînd un număr de 81 de coloranți (din care 31 sînt azoici) destinați colorării produselor cosmetice, precum și o a treia listă de 29 de coloranți diverși (15 sînt azoici) ce pot fi utilizați la colorarea unor preparate destinate numai uzului extern.

Condițiile impuse coloranților alimentari sînt dintre cele mai severe: se are în vedere toxicitatea, care trebuie să fie nulă, rezistența la acțiunea agenților biodegradatori, lipsa oricărei toxicități la produsele de degradare (în cazul în care totuși aceasta are loc). Se cere absența produșilor izomeri și a impurităților anorganice. O deosebită atenție se acordă impurităților metalice, limitele maxim admise fiind cele înscrise în tabelul următor:

Coloranți	Impurități%		
	Pb	As_2O_3	metale grele
Alimentari	0,001	0,000 14	urme
Cosmetici	0,002	0,000 2	0,003

dozarea unor astfel de cantități făcîndu-se astăzi în condiții optime prin metode polarografice.

Coloranții utilizați în bacteriologie reprezintă, desigur, un consum minim, în schimb au o excepțională importanță dacă ținem seama de implicațiile descoperirilor pe care le-au înlesnit. Descoperirea bacilului Koch, a agentului malariei și a multor altor germeni patogeni s-a făcut numai prin utilizarea coloranților de sinteză.

Sînt utilizați în acest scop cei care prezintă proprietatea de a se fixa selectiv pe anumite părți ale unui preparat microscopic, pe care le pune astfel în evidență. Albastrul de metilen (eosina, verdele de metilen, șafraninele, unele ftalocianine sînt coloranții cei mai întrebuințați astăzi în bacteriologie.

Cînd unii coloranți au adăugat proprietăților tinctoriale și proprietăți bactericide, utilizarea lor în chimioterapie a devenit o realitate. Fluoresceina, albastrul de metilen, derivați ai acridinei, safranine au importante proprietăți antiseptice și sînt utilizați în consecință.

Coloranți azoici de tipul denumit *tripan* sau *afridol* au fost întrebuințați cu succes împotriva maladiei sîngelui denumită tripanosomiază. De asemenea, împotriva stafilococilor și a altor microbi din familia cocilor au fost utilizați coloranți azoici sulfamidați cunoscuți sub denumiri ca *rubiazol*, *prontosil roșu* etc.

În fine, o utilizare recentă și destul de importantă a coloranților este bazată pe proprietatea unora dintre ei de a manifesta intense acțiuni ierbicide și insecticide. Asemenea calități au dovedit unii coloranți nitrici de tip nitrofenolic *(DNOC* sau *DNBF)*, care pot fi aplicați sub formă de soluții apoase fie în timpul iernii pe pomi pentru distrugerea insectelor parazite, fie vara în culturile de cereale pentru distrugerea buruienilor. Rezultate foarte bune în acest domeniu au dat și unii coloranți bazici care deocamdată sînt încă scumpi.

În fine, nu putem încheia această trecere în revistă a domeniilor în care coloranții își fac simțită și necesară prezența, fără a spune că de asemenea produse au nevoie chiar și creatorii lor — chimiștii. Utilizîndu-i, ei nu le mai spun coloranți, ci... indicatori.

Încă din liceu am învățat la chimie despre indicatorii *metiloranj* (colorant azoic) sau *fenolftaleină* (colorant trifenil-metanic). Ne este de asemenea cunoscut și *turnesolul* (colorant natural). Și ca ei sînt încă foarte mulți (aproximativ 150). Proprietatea lor generală este aceea că își pot modifica structura și deci și culoarea atunci cînd, aflîndu-se într-un mediu neutru, acesta devine acid sau bazic, reducător sau oxidant etc. Capitolul de analiză chimică denumit volumetrie nu ar putea fi fructificat în absența indicatorilor. Este drept că în acest domeniu se consumă cantități foarte mici, — dar pe cît de mici, pe atît de necesare. Chimiștii s-au ajutat ei înșiși, pentru că pînă la apariția coloranților sintetici analiza chimică era practicată în special ca gravimetrie.

Și enumerarea diferitelor utilizări la care se pot preta coloranții de sinteză ar putea să continue încă pe multe pagini. Ne vom opri însă aici, socotind că am reușit să schițăm, în elementele sale esențiale, deși succint, marele tablou al aplicării coloranților, minunata frescă a culorilor de sinteză.

În același timp apreciem că cititorul nostru, cu cunoștințele pe care le-a dobîndit din celelalte capitole, va sesiza singur încă multe alte sectoare în care coloranții își fac simțită prezența și înfrumusețează viața omului.

VIII

Culorile la noi

DIN CERCETĂRILE CHIMIȘTILOR ROMÂNI

Începuturile chimiei românești se pierd, ca de altfel la toate popoarele, în negura vremurilor. Pe meleagurile patriei noastre s-au dezvoltat din cele mai vechi timpuri îndeletniciri de natură chimică al căror scop era ușurarea vieții oamenilor. Ceramica, tăbăcăria, textilele au alcătuit numai cîteva din activitățile strămoșilor noștri în care era prezentă chimia. Abia prin secolul al XVIII-lea, alături de industria casnică apar și altele, de amploare mai mare, ca acelea ale sticlei, hîrtiei, spirtului, săpunului, lumînărilor etc., pentru ca în secolul următor să asistăm la apariția topitoriilor de fier și a distileriilor de țiței. Cu toate acestea nu putem vorbi încă de o cultivare a chimiei ca știință.

Fără a face istoria chimiei românești trebuie totuși să spunem că ea apare ca știință studiată organizat abia în a doua jumătate a secolului trecut. Totuși, ca și alte popoare, deși lipsit de cunoștințe chimice, poporul nostru a utilizat din cele mai vechi timpuri coloranții.

Concursul instituit în 1897 de chimistul dr. C.I. Istrati, cu tema *Cromatica poporului român*, a dezvăluit o bogăție de cunoștințe autohtone legate de extragerea și aplicarea coloranților naturali.

Din vechea noastră cromatică se deduce că, la început, culorile erau puține: negrul, negrul-cafeniu, galbenul frumos și roșul întunecat. Mai tîrziu a apărut albastrul sau lilachiul precum și verdele, obținut prin amestecarea galbenului cu albastrul.

Culorile acestea, depuse pe fond alb, erau aspre (întunecate) dar, cu timpul, dragostea de frumos și bunul gust al

poporului dibuiește în natură plante pe care le fierbe, le amestecă, le împietrește, dînd astfel la iveală o mulțime de culori necesare nevoilor casnice.

Fire de lînă, ilice, ii, dimii, velințe, fote, brîie, covoare etc. toate sînt înfrumusețate artistic prin colorare, utilizîndu-se în acest scop coloranți vegetali.

Pentru culoarea galbenă se utiliza planta numită drobiță *(Genista tinctoria)*. Planta, flori și frunze, se fierbea pentru a extrage principiul colorant, apoi esența rezultată se amesteca cu piatră acră, obținîndu-se, pe lînă, un galben frumos. Dacă se plămădea planta o zi cu piatră acră și apoi se fierbea și se extrăgea esența, rezulta un galben deschis; cînd firele erau tratate în prealabil cu borș și apoi vopsite cu esență de drobiță căpătau culoarea galbenă-roșiatică.

Mărul pădureț *(Pirus malus)*, a cărui coajă era fiartă și amestecată cu piatră acră, dădea o culoare galbenă — *alămîie* — , iar dacă se fierbea coaja cu țipirig rezulta un galben deschis.

Mugurii de răchită *(Salix fragilis)* fierți și amestecați cu piatră acră produceau o culoare galbenă-aurie. Dacă firele vopsite astfel erau lăsate în cenușă udă, ele deveneau portocalii.

Din siminoc *(Helichrysum arenarium)*, borș și piatră acră se obținea un galben intens. Din frunzele de mesteacăn *(Betula verucoza)* culese toamna, plămădite și amestecate cu piatră acră, se extrăgea o culoare galbenă, durabilă la soare și la spălat. La fel și din șofran *(Charthamus tinctoris)*.

Frunzele și florile de alior fierte și amestecate cu piatră acră dădeau un galben ca ceara, iar cînd erau fierte mult, formau culoarea canarie (de la canar) — galbenă-verzuie. Planta pusă la plămădeală o noapte, apoi fiartă și împietrită, forma o culoare galbenă-ruginie.

De asemenea, la rezultate utilizabile conducea prelucrarea frunzelor de tutun, de dud, de soc, a cojilor de păr, de ceapă, a rădăcinilor de ștevie, a florilor de sunătoare, de păpădie, de brîndușe, de bumbișor etc., care dădeau, fiecare în parte, diferite nuanțe de galben.

Culoarea roșie se obținea din frunze și flori de măr acru uscate, pisate și fierte cu borș. La fel, măcrișul *(Rumex acetosa)* cu piatră acră dădea un roșu trandafiriu (roz). Fructele de călină *(Viburnum opulus)* sau rădăcinile de

roibă *(Rubia peregrina)*, cu borș și piatră acră, produceau un roșu aprins (stacojiu).

Pentru culoarea albastră se utilizau viorele *(Viola odorata)* care fierte și plămădite formau cu piatra acră o nuanță deschisă. Brîndușele de toamnă *(Crocus)*, fierte verzi și amestecate cu zer și piatră acră realizau un albastru frumos. Foarte prețuite pentru nuanța de albastru curat pe care o dădeau erau frunzele de drobușor *(Isatis tinctoria)*, care fierte și plămădite cu borș și cu leșie formau colorații stabile la lumină și spălat.

Culoarea verde rezulta din frunze de dediței *(Pulsatela pratensis)* fierte și plămădite cu piatră vînătă. De asemenea, frunzele de nuc și coaja de anin, cu piatră acră, formau o culoare verde deschisă. Cojile de nuci verzi plămădite cu zer dădeau o culoare verde măslinie (nuculie). Se mai obțineau culori verzi prin amestecarea extractelor de plante producătoare de galben cu cele obținute din plantele utilizate pentru albastru.

Culoarea neagră se forma prin tratarea fibrelor cu fiertură de arin *(Alnus)* și calaican, căreia i se mai adăuga piatră acră, sare sau leșie. Coaja de nucă verde fiartă cu calaican și leșie dădea o culoare neagră foarte frumoasă, iar foile de nuc și de ștevie, fierte cu piatră acră, formau un negru-cafeniu foarte stabil.

Vopsitoria populară românească a beneficiat astfel de multe posibilități pe care i le oferea natura și pe care spiritul iscoditor al omului le-a descoperit. O dată însă cu apariția coloranților sintetici, aceste procedee sînt tot mai mult înlocuite cu noile tehnici și cu noile produse. Mai mult decît atît, știința chimică românească își va aduce și ea partea de contribuție la cunoașterea acestui nou și interesant domeniu.

Primul cercetător român care a abordat studiul coloranților de sinteză este C.I. Istrati.

Cercetînd reacția de clorurare a derivaților sulfonici ai benzenului, Istrati descoperă o nouă clasă de coloranți care nu conțin azot în moleculă. Ca omagiu pentru țara în care își desăvîrșise admirabila sa pregătire științifică, el denumește această clasă de coloranți *franceine*. În soluție alcalină, în prezența unui mordant (săruri de crom, aluminiu, fier, nichel, staniu etc.), franceinele dezvoltă admirabile

nuanțe de roșu, de la roz deschis pînă la stacojiu, pe diverse materiale: hîrtie, bumbac, in, dar mai ales mătase.

La expoziția internațională de la Paris din 1889, într-una din vitrinele pavilionului chimiei erau expuse și franceinele. Era prima participare a științei românești la o manifestare organizată peste hotare și în același timp prima noastră contribuție la chimia coloranților.

Descoperitorul lor primește medalia de aur a expoziției și titlul de „Ofițer al Instrucțiunii Publice" din Franța. În același an, el obține brevetul francez de invenție cu numărul 197351/9.IV.1889 sub titlul *Fabrication de nouvelles matières colorantes dites „Les Francéines"*, pe care autorul nu l-a putut exploata industrial. S-au găsit însă oameni fără scrupule care, profitînd de faptul că Istrati nu solicitase și brevet german, au exploatat la scară industrială această invenție românească, sub ocrotirea brevetului german 66611/1892. Aceasta a fost de altfel soarta multor invenții românești din trecut.

Să urmărim însă mai departe firul contribuțiilor românești la chimia coloranților.

La București, lucrările lui C.I. Istrati vor fi continuate de Ștefan Minovici (1867—1935), care inițiază studii în clasa *imidazolilor* și *oxazolilor*, compuși ce intră în constituția coloranților fenazinici sau fenoxazinici. De asemenea inițiază și conduce lucrări de doctorat în domeniul coloranților azoici efectuate de valoroși colaboratori.

La Iași, A. Obregia (1864—1937) și mai ales distinsul său elev C.V. Gheorghiu (1894—1956) au atacat cu multă competență diverse probleme din domeniul coloranților, realizînd interesante sinteze în cele mai diferite clase. De o deosebită valoare științifică, apreciată în țară ca și peste hotare, este monografia elaborată de C.V. Gheorghiu asupra coloranților organici, unică în literatura noastră de specialitate.

Nici problemele teoretice ale relațiilor dintre structură și culoare nu rămîn în afara preocupărilor savanților români; studiile lui Dan Rădulescu în acest domeniu au avut în perioada 1928—1935 un mare răsunet pe plan internațional. Deosebit de fructuoase au fost cercetările lui I. Tănăsescu (1892—1959), care au elucidat o serie întreagă de probleme teoretice din domeniile combinațiilor acridinei, realizînd și numeroase sinteze de coloranți din această clasă.

În anii construcției socialiste, cercetarea științifică în domeniul chimiei a fost chemată să ajute din plin la făurirea unei puternice industrii chimice, bazată pe vastele noastre resurse naturale. Ea a fost organizată pe plan larg, desfășurîndu-se la diferite niveluri: în laboratoarele uzinale, în institutele departamentale, în institutele de cercetări ale Academiei și în cadrul institutelor de învățămînt superior, pe lîngă diversele catedre, fiecare nivel de cercetare avînd sarcini bine conturate.

În contextul acestei vaste activități de cercetare, studiul coloranților de sinteză ocupă un loc de sine stătător, fiind abordat fie în unități de profil, fie în cadrul unor secții specializate ale unor mari institute.

La ICECHIM București, un colectiv numeros cercetează o diversitate de probleme legate în special de sinteza și de proprietățile tinctoriale ale coloranților reactivi, cationici, ftalocianinici etc. Studiile acestui puternic sector de cercetare sînt adeseori finalizate la scară semiindustrială sau chiar industrială în unitățile noastre productive.

Cercetările întreprinse în cadrul Laboratorului central de cercetări pentru lacuri și cerneluri de pe lîngă Ministerul Industriei Chimice privesc îndeosebi latura aplicativă a coloranților de sinteză în domeniul lacurilor, vopselelor și cernelurilor, precum și analiza chimică și fizico-chimică a acestor produse.

Căutarea de noi produse pe calea unor noi sinteze, ameliorarea proprietăților și îmbunătățirea metodelor de aplicare a coloranților constituie numai cîteva din problemele ce stau în atenția colectivului secției de coloranți din cadrul Facultății de chimie industrială a Institutului politehnic „Gh. Gheorghiu-Dej" din București și a catedrei de tehnologie textilă de la Institutul politehnic „Gh. Asachi" din Iași.

Sectorul de coloranți al Institutului de chimie „P. Poni" al Academiei Republicii Socialiste România din Iași studiază sistematic sinteza și proprietățile diferitelor clase de coloranți și îndeosebi ale celor nitrici. Studii asemănătoare se desfășoară și la Baza de cercetări chimice a Academiei

Republicii Socialiste România din Timişoara; obiectul lor îl constituie în special coloranţii azoici şi antrachinonici, monografiile elaborate de oamenii de ştiinţă timişoreni în privinţa acestor două clase de coloranţi fiind unanim apreciate în literatura noastră de specialitate.

În cadrul catedrei de chimie organică de la Universitatea din Bucureşti se fac studii teoretice şi aplicative privitoare la relaţiile dintre structura şi proprietăţile coloranţilor trifenilmetanici şi reactivi.

O activitate intensă de cercetare a posibilităţilor de aplicare a diverşilor coloranţi în sectorul textil desfăşoară şi nenumăratele laboratoare uzinale ale industriei noastre textile (Iaşi, Botoşani, Bucureşti, Păuleşti, Arad, Oradea etc.).

„COLOROM" — CODLEA ŞI "GETICA" — BUCUREŞTI

Culorile ce se vindeau în trecut în magazinele noastre de chimicale nu erau produse româneşti: la noi ele doar se măcinau, se tipizau şi se ambalau. Veneau de peste hotare şi în special din Germania, pentru simplul motiv că noi nu produceam coloranţi, deşi aveam şi cărbune şi petrol.

În 1938 importam întreaga cantitate de coloranţi de care aveam nevoie. Prin contrast cu această situaţie, astăzi sîntem noi înşine o ţară exportatoare de coloranţi. Ne vom da seama de acest salt urmărind datele de mai jos, care vorbesc despre producţia noastră de coloranţi.

Anul	1938	1950	1955	1960	1963	1964
Producţie, tone	—	977	2 387	3 700	5 937	6 133
Sortiment, tipuri	—	60	92	180	280	375

Realizarea acestei producţii se face astăzi în cele două unităţi productive de care ne vorbeşte titlul acestui subcapitol.

La Codlea, pe locul vechilor şi dărăpănatelor ateliere de tipizare a coloranţilor exportaţi de „I.G Farbenindustrie" se ridică astăzi cea mai mare uzină de coloranţi din ţara noastră, uzina „Colorom". Modern utilată, cu secţii de mare productivitate, aceasta cuprinde în limitele sale productive o vastă gamă de produşi intermediari şi de coloranţi finiţi. Ne-ar fi greu ca într-o expunere succintă ca aceasta să dăm cititorului o idee despre secţiile acestei mari uzine, mai amplă şi grăitoare decît o pot face imaginile pe care le-am alăturat textului. Siluete zvelte, înălţînd spre cer mîndria constructorilor lor, hale spaţioase şi luminoase, dotate cu utilaje de înaltă tehnicitate, sînt părţile componente ale acestei realizări româneşti.

Aici se produce marea majoritate a tipurilor ce alcătuiesc sortimentul nostru de coloranţi. Printre produsele finite ale acestei uzine putem cita: coloranţi direcţi, coloranţi de sulf *(sulfocolor)*, de sulf solubili în apă *(solacva)*, coloranţi de mordansare pentru bumbac şi lînă, coloranţi acizi pentru lînă şi relon *(relacid)*, coloranţi de dispersie *(reliton, relitazol)*, coloranţi direcţi şi acizi pentru piele *(romaderm)*, coloranţi bazici, nigrosine, pigmenţi, coloranţi de developare *(azotoli)* etc. etc. Enumerarea individuală a tuturor coloranţilor produşi ne-ar duce la o listă conţinînd peste trei sute de termeni.

Să nu uităm însă că la „Colorom" — Codlea se fabrică şi un mare număr de produşi intermediari, ca: anilină, acid naftionic, acizi naftalensulfonici, naftoli, naftilamine şi multe alte asemenea părţi componente ale moleculelor de coloranţi.

Marca fabricii „Colorom" — Codlea a ajuns astăzi cunoscută nu numai în unele ţări europene, dar a căpătat un renume binemeritat şi în ţările continentului asiatic sau african, reprezentînd o garanţie a calităţii.

Cea de-a doua unitate productivă din domeniul coloranţilor este fabrica „Getica" din capitală. Deşi de proporţii mai reduse, cu un sortiment mai restrîns şi cu utilaje mai modeste decît cele întîlnite la „Colorom", contribuţia sa la întreaga producţie de coloranţi a ţării nu poate fi neglijată.

Ca şi la Codlea, şi aici se obţin atît coloranţi finiţi, cît şi produşi intermediari. Printre aceştia trebuie să amintim

gama destul de largă de coloranți azoici direcți, acizi și bazici destinați în special industriei textile și de pielărie. Benzidina și alte diamine, naftolii și derivații sulfonici sînt numai cîteva exemple din gama produșilor intermediari obținuți aici.

Avem în față exemplul grăitor al unei dezvoltări ale cărei coordonate cu greu puteau fi întrezărite acum douăzeci și mai bine de ani.

Bibliografie

W. H. Perkin, *A Hystorical Survey of the Alizarin*, London 1879.

L. Lefèvre, *Matières colorantes*, Paris 1896.

A. v. Baeyer, *Geschichte der Indigosynthese*, B. 33, LI, 1900.

A. Reissert, *Geschichte und Systematik der Indigosynthesen*, Berlin, 1907.

Jean Verne, *Les pigments dans l'organisme animal*, Paris, 1926.

R. Wizinger, *Organische Farbstoffe*, Berlin, 1933.

C. V. Gheorghiu, *Coloranți organici*, Iași, 1947.

N. I. Amiantov, *Chimia și tehnologia coloranților*, Editura I.D.T., București, 1949.

H. E. Fierz-David, L. Blangey, *Fundamental Processes of Dye Chemistry*, New York, 1949.

K. Venkataraman, *The Chemistry of Synthetic Dyes*, New York, 1952.

Al. Iosif, *Fabricarea produșilor intermediari și a coloranților*, Editura Tehnică, București, 1953.

H. Gilman, *Organic Chemistry*, vol. III, New York, 1953.

N. N. Vorojtov, *Bazele sintezei produșilor intermediari și a coloranților*, Editura Tehnică, 1954.

M. A. Cekalin. F. F. Eremin, *Fabricarea coloranților azoici*, Editura Tehnică, București, 1954.

V. G. Saposnikov, *Organiceskie krasiascie veșcestva*, Kiev, 1955.

H. Lubs, *The Chemistry of Synthetic Dyes and Pigments*, New York 1955.

J. Reichel, *Chimia și tehnologia coloranților azoici*, Editura Tehnică, București, 1958.

H. Wahl. *Précis des matières colorantes synthétiques*, Paris, 1958.

J. Reichel, *Tehnologia coloranților antrachinonici*, Editura Academiei, București, 1961.

J. Meybeck, *Les colorants*, Paris, 1963.

P. P. Kapuhin, T. A. Korotenko, *Aktivnie krasiteli*, Kiev, 1963.

Periodice

„Chemische Berichte", „Melliand Textilberichte", „Textil - Rundschau", „American Dyestuff Reporter", „The Journal of the Society of Dyers and Colourists, „Teintex", „Revista de chimie", „Industria textilă".

Cuprins

Cuvînt înainte 5

I

Farmecul culorilor

Culorile în natură 7
Culorile și viața 8
Psihologia culorilor 15

II

De cînd utilizăm coloranții

Primii coloranți ai omului 21
Cele mai vechi vopsitorii 34
Cosmetică preistorică 37
Coloranți ca monedă 39

III

Fizica culorilor

Ce este culoarea? 41
De ce sînt colorate corpurile 52
Cîteva noțiuni de bază 55
Ce sînt deci coloranții? 65

IV

Industria ridică probleme

Cînd și de ce au apărut coloranții sintetici 73
Începuturi grele dar promițătoare 75
Totul trebuie verificat 82

V

Din istoria culorilor sintetice

Chinină și anilină 88
Primele succese, primele eșecuri 91
Triumful sintezei 97
Marea industrie de culori 105

VI

De la cărbune la coloranți

Coloranții în cifre 109
Materii prime — cărbune și țiței 113
Produși intermediari 122
Cum se fabrică un colorant 137

VII

Chimia culorilor

Chimistul și vopsitorul 150
De cîte feluri pot fi coloranții 152
Cea mai nouă clasă de coloranți 186
Cine nu are nevoie de coloranți... 193

VIII

Culorile la noi

Din cercetările chimiștilor români 209
„Colorom" — Codlea și „Getica" — București 214
Bibliografie 217

Redactor resp. de carte : SORIN TOMA
Tehnoredactor : GHEORGHE POPOVICI

Dat la cules 02.12.1966. Bun de tipar 08.03.1967.
Tiraj 7000 + 125 + 20 ex.
Hîrtie scris II A 63 g/m².
Format 80×100/32 coli editoriale 11,32 coli de tipar 7,00 + 3 coliţe A. 15 855.
Indici de clasificare zecimală : pentru bibliotecile mari 54, pentru bibliotecile mici 54.

Tiparul executat sub comanda nr. 60.793 la Combinatul Poligrafic Casa Scînteii, Piaţa Scînteii Nr. 1, Bucureşti Republica Socialistă România